# Über die Umsetzung von Dialkylamino-dienen-(1,3) und 2-Dialkylamino-penten-(2)-on-(4) mit Sulfen

Dissertation
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der
Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von
Fritz Schweinsberg
aus München

1968

9434

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547604_0099

# Über die Umsetzung von Dialkylamino-dienen-(1,3) und 2-Dialkylamino-penten-(2)-on-(4) mit Sulfen

Dissertation
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der
Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von
Fritz Schweinsberg
aus München

1968

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 8. Februar 1968
Dekan: Professor Dr. R. Schönenberg
1. Berichterstatter: Professor Dr. G. Opitz
2. Berichterstatter: Professor Dr. H. Auterhoff

Verlag Oswald Nussbaum, Weil der Stadt

Die vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Herrn Professor Dr. G. Opitz am Chemischen Institut der Universität Tübingen durchgeführt.

Herrn Professor Dr. G. Opitz danke ich herzlich für die großzügige Unterstützung und für viele wertvolle Anregungen.

Mein Dank gilt dem Institutsdirektor, Herrn Professor Dr. Eugen Müller, für die Überlassung eines Arbeitsplatzes und für die Aufnahme von IR- und Massenspektren durch seine spektroskopische Abteilung, sowie Herrn Dr. J. Heiß für die Diskussion von Massenspektren.

Herrn Professor Dr. Ernst Bayer danke ich für die Benutzungsmöglichkeit eines Varian NMR-Spektrometers, ebenso Herrn Dozent Dr. H. Suhr für die Bereitstellung eines UV-Spektralphotometers von Beckman.

Den Herren K. Rieth und G. Stephan gilt mein Dank für die Aufnahme von NMR-Spektren.

Schließlich danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung eines Stipendiums.

Inhaltsverzeichnis


Seite

I. Einleitung 7

II. Aufgabe der eigenen Arbeit 9

III. Ergebnisse der eigenen Arbeit 9

1. Über die Umsetzung von Dialkylamino-butadienen-(1,3) mit Methansulfochlorid in Gegenwart von Triäthylamin 9

A. 1-Dialkylamino-butadiene-(1,3) 9
B. 2-Dialkylamino-butadiene-(1,3) 24

2. Über die Umsetzung von 2-Dialkylamino-penten-(2)-on-(4) mit Methansulfochlorid in Gegenwart von Triäthylamin 26

A. Spektroskopische und chemische Untersuchungen von 2-Dialkylamino-penten-(2)-on-(4) 26

B. Strukturaufklärung der bei der Reaktion von 2-Dialkylamino-penten-(2)-on-(4) mit in situ erzeugtem Sulfen erhaltenen Verbindungen 29

C. Zum Mechanismus der Reaktion 44

D. Reaktion von 5-Dialkylamino-3-methyl-thiacyclohexadien-(2,4)-1,1-dioxid mit in situ erzeugtem Sulfen 47

IV. Zusammenfassung 53

V. Beschreibung der Versuche 54

Reinigung und Darstellung der Ausgangsprodukte 54

Seite

Umsetzung der 1-Dialkylamino-butadiene-(1,3) mit Mesylchlorid in Gegenwart von Triäthylamin 56

Umsetzung von 3-Morpholino-5-methyl-heptadien-(2,4) mit Mesylchlorid in Gegenwart von Triäthylamin 66

Umsetzung von 2-Dialkylamino-penten-(2)-on-(4) mit Mesylchlorid in Gegenwart von Triäthylamin 68

Umsetzung des Isomerengemisches aus 5-Dialkylamino-3-methyl-thiacyclohexadien-(2,4)-1,1-dioxid und 5-Methyl-3-dialkylamino-thiacyclohexadien-(2,4)-1,1-dioxid mit Mesylchlorid in Gegenwart von Triäthylamin 78

VI. Literaturverzeichnis 82

## I. Einleitung

Angeregt durch die Beobachtung, daß durch HCl-Entzug mit TÄA [+]) aus Carbonsäurechloriden Ketenfolgeprodukte entstehen [112], forderten E. Wedekind und D. Schenk [110] 1911 das Auftreten von Sulfenen [60,108] bzw. deren Folgeprodukte bei der Reaktion von Sulfochloriden mit TÄA. Mehrere Arbeiten beschäftigten sich seitdem mit dieser Reaktion, wobei immer intermediäres Auftreten von Sulfen diskutiert wird [28,29,46,93,111].

Eine 2. Sulfenquelle fanden H. Staudinger und F. Pfenninger [90] beim Versuch, Diphenylsulfen aus Diphenyldiazomethan und $SO_2$ darzustellen. Diese Reaktion kann zur Synthese von Dreiringsulfonen oder Olefinen auf verschiedene Diazoverbindungen übertragen werden [14,26,35,36,37,42,59,64,65,88,96,106].

Trotz intensiver Bemühungen ist es noch nicht gelungen, ein einfaches Sulfen zu isolieren.

G. Opitz und D. Bücher [63] konnten zeigen, daß Sulfene Komplexe bilden. Der Komplex aus Trimethylamin und Mesylsulfen, dargestellt aus Mesylchlorid/TÄA bei -40° in Acetonitril, ist eine kristalline, bei Raumtemperatur tagelang haltbare Verbindung.

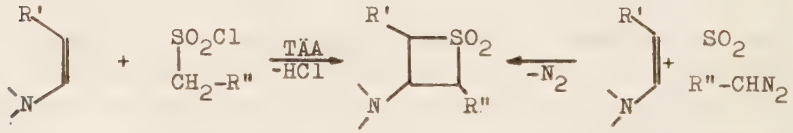
$$\left[CH_3\text{-}SO_2\text{-}CH{=}SO_2\right] \xrightarrow{N(CH_3)_3} CH_3\text{-}SO_2\text{-}\overset{\ominus}{C}H\text{-}SO_2\text{-}\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$$

Ein wichtiges Argument für das intermediäre Auftreten von Sulfenen ist die Reaktion von Sulfonylchlorid/TÄA mit deuteriertem Methanol, wobei sich ausschließlich die monodeuterierten Sulfonsäureester bilden. Dies läßt sich nur mit einem Eliminierungs-Additions-Mechanismus erklären [47,48,99,100].

$$R\text{-}CH_2\text{-}SO_2Cl \xrightarrow[HCl]{TÄA} \left[R\text{-}CH{=}SO_2\right] \xrightarrow{CH_3OD} R\text{-}CHD\text{-}SO_2\text{-}OCH_3$$

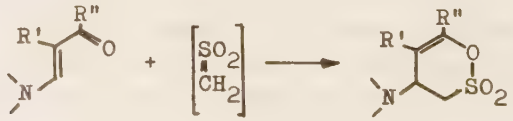
[+]) TÄA = Triäthylamin

Die Entdeckung von G. Opitz und H. Adolph [1,61], daß Sulfene aus Sulfochlorid/TÄA durch Enamine in einer 2+2-Cycloaddition abgefangen werden können, führte fast 50 Jahre nach dem ersten Versuch von Wedekind zu einem neuen Aufschwung in der Sulfenchemie. Das Sulfen reagiert dabei aus einer ylidartigen Grenzstruktur heraus, wobei das S-Atom am ß-C-Atom des Enamins angreift. Es ist nicht gesichert, ob die Reaktion ein- oder zweistufig verläuft. Derivate des Trimethylensulfons erhält man auch in geringerer Ausbeute bei der Umsetzung von Enaminen mit Diazoalkan/$SO_2$ [26,52,64].




Viele Untersuchungen sind in der Zwischenzeit auf diesem Gebiet gemacht worden, wobei sowohl die Sulfochlorid- als auch die Olefinkomponente variiert wurden [11,13,23,27,63,66,70,71,74,79,80,81,82,87,91,104,109,114]. Mit dem unsubstituierten Sulfen aus Methansulfochlorid/TÄA sind nur stark nukleophile Olefine zur Reaktion zu bringen. Die 4-Ringe aus Keten-O,N- und -N,N-acetalen spalten spontan Alkohol bzw. Amin zu Thieten-S,S-dioxiden ab [30,32,72,73,89,105], während bei den Cycloadditionsprodukten aus Keten-O,O-acetalen keine Alkoholeliminierung auftritt [98,101,102,103].

Als Dienophil wirkt Sulfen bei der Umsetzung von Sulfochlorid/TÄA mit vinylogen Carbonsäureamiden [75].




Diels-Alder-Reaktion tritt auch bei der Umsetzung von Sulfenen mit Benzoylketen-diäthylacetal zu ungesättigten δ-Sultonen auf [97].

## II. Aufgabe der eigenen Arbeit.

Im 1. Teil der Arbeit sollte untersucht werden, in welcher Weise 1- bzw. 2-Dialkylamino-butadiene-(1,3) mit Methansulfochlorid in Gegenwart von Triäthylamin reagieren.

Denkt man sich das $\delta$-C-Atom der Dialkylamino-butadiene durch ein Sauerstoffatom ersetzt, so gelangt man zu vinylogen Carbonsäureamiden. Dieser Verbindungstyp hat bei der Umsetzung mit Sulfen ebenfalls die Möglichkeit zur 2+2- sowie 2+4-Cycloaddition. Wie bereits bekannt ist, tritt tatsächlich Diels-Alder-Reaktion zu ungesättigten ß-Amino-$\delta$-sultonen ein [75], während die Enaminfunktion zur Reaktion zu träge ist.

Bei Einwirkung von Sulfen auf die Enamine aus Acetylaceton und sekundären Aminen entstehen aber neben wenig Sulton schwefelhaltige Produkte, mit deren Strukturaufklärung sich der 2. Teil der vorliegenden Arbeit befaßt.

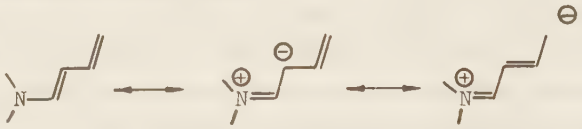
## III. Ergebnisse der eigenen Arbeit.

### 1. Über die Umsetzung von Dialkylamino-butadienen-(1,3) mit Methansulfochlorid in Gegenwart von Triäthylamin.

#### A. 1-Dialkylamino-butadiene-(1,3)

Einfache offenkettige und cyclische Dienamine sind von W. Merz [55,67,68,69] synthetisiert und auf ihre Reaktionen mit Säuren untersucht worden. Neben den in dieser Arbeit eingesetzten Dienaminen aus Crotonaldehyd und Piperidin, Diäthylamin und Morpholin wurden auf analoge Weise auch die Pyrrolidin- und Dimethylaminderivate dargestellt [2]. Dienamine besitzen gegenüber den Enaminen eine weitere, konjugierte Doppelbindung und haben demzufolge die Eigenschaften eines konjugierten Diens und eines tertiären Amins. Daneben

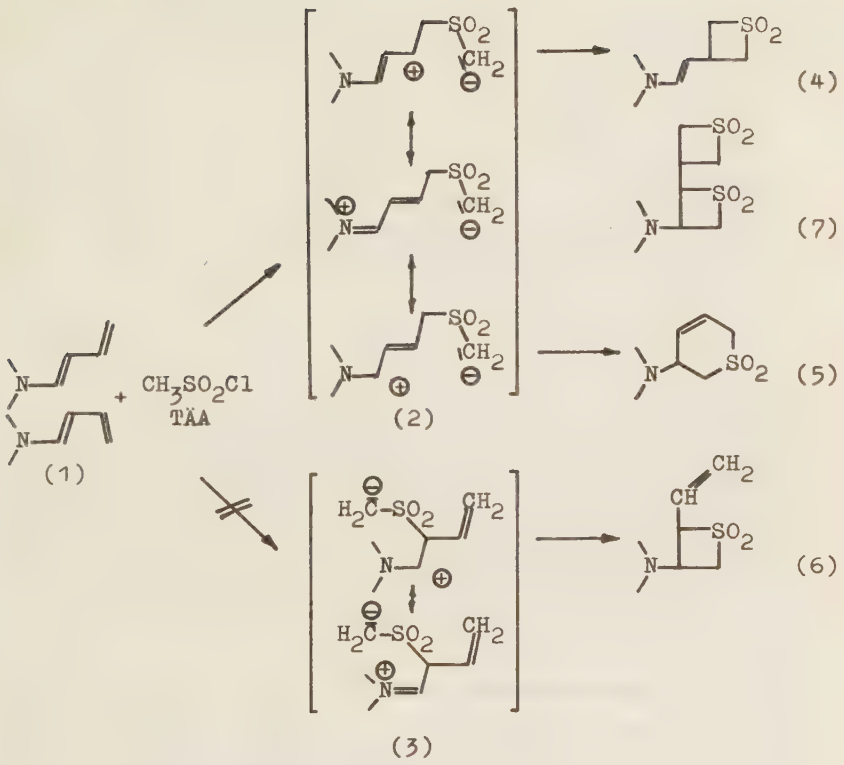
wird ihr reaktives Verhalten noch durch das Zusammenwirken der einzelnen funktionellen Gruppen bestimmt, was sich aus folgenden, gegenüber dem einfachen Butadien zusätzlichen Grenzstrukturen ableiten läßt.



Verglichen mit den Enaminen besitzen sie am δ-C-Atom eine weitere Stelle erhöhter Elektronendichte und gegenüber elektrophilen Agentien eine gesteigerte Reaktivität.

Sulfene aus Sulfochloriden/TÄA bilden mit Enaminen entweder 4-Ringe oder Acylierungsprodukte. Dienamine können 4-Ringbildung in 1,2-Stellung, in 3,4-Stellung oder in beiden Stellungen eingehen; sie können am β- oder am δ-C-Atom acyliert werden. Darüber hinaus ist eine Diels-Alder-Reaktion denkbar. Daß dem Sulfen auch dienophile Eigenschaften zukommen, bewiesen G. Opitz und E. Tempel [75] durch die Bildung von ungesättigten Sultonen bei der Umsetzung mit vinylogen Carbonsäureamiden [97].

Bei der Reaktion von Dienaminen, die sich vom Crotonaldehyd ableiten, mit der doppelt äquimolaren Menge Mesylchlorid in Gegenwart von TÄA in Benzol bei möglichst tiefen Temperaturen wurden neben TÄA-HCl 2 Sulfenfolgeprodukte isoliert. Die Hauptmenge des einen wurde aus dem Niederschlag durch Behandeln mit Wasser erhalten. Diese Substanz (7) ist entstanden durch doppelte 2+2-Cycloaddition von 2 Molekülen Sulfen an ein Molekül Dienamin. Aus dem öligen Filtrat konnte neben weiterem doppelten 4-Ring nach längerem Stehen ein Produkt isoliert werden, dessen Analyse der Anlagerung von einem Molekül Sulfen an ein Molekül Dienamin entsprach. Es handelt sich hierbei um den ungesättigten 6-Ring (5), der durch 2+4-Cycloaddition entstanden ist.

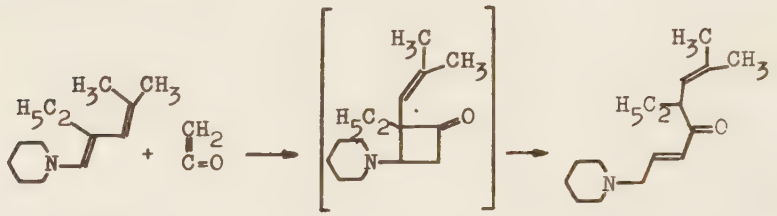



Der Primärangriff des elektrophilen Sulfens zum Zwitterion (2) erfolgt am $\delta$-C-Atom. Die ebenfalls mögliche Reaktion am ß-C-Atom wird nicht beobachtet. Dies ist verständlich, da das Zwitterion (2) gegenüber Zwitterion (3) energetisch bevorzugt ist (s. Formelschema).

In der neueren Literatur sind mehrere Beispiele für den Angriff von elektrophilen Partnern am $\delta$-C-Atom des Dienamins oder ähnlichen Verbindungen bekannt geworden [15,16,54,85].

Die einzige Ausnahme ist die von R.H. Hasek et al.[31] beschriebene Reaktion von Keten mit einem ß,$\delta$,$\delta$-trisubstitu-

ierten Dienamin. Dabei bildet sich durch 1,2-Addition ein nicht zu fassender 4-Ring, welcher zu einem α,ß-ungesättigten Keton aufgeht.



Trotzdem das N-Atom die Stabilität des Zwitterions (2) fördert, kann nichts sicheres darüber ausgesagt werden, ob es im Reaktionsknäuel überhaupt auftritt, und wenn ja, wie groß seine Lebensdauer ist. Lösungsmitteleinflüsse, von denen später noch die Rede sein wird, weisen darauf hin, daß es sich im untersuchten Falle um einen einstufigen Mehrzentrenmechanismus handelt. Dies wird durch die Beobachtung gestützt, daß bei der Reaktion kein Acylierungsprodukt entsteht.

Es kann angenommen werden, daß bei der Darstellung der Dienamine überwiegend das stabilere trans-1-Amino-2-vinyl-äthylen gebildet wird. Darüber hinaus liegen die offenkettigen Dienamine wie die einfachen Diene hauptsächlich in der s-trans-Konformation vor.

Dies läßt sich aus dem UV-Spektrum schließen. Dienamine mit fixierter s-cis-Konformation haben verglichen mit dem transoiden Konformeren einen wesentlich niedrigeren Extinktionskoeffizienten und absorbieren bei höheren Wellenlängen. So liegen die Maxima der untersuchten offenkettigen Dienamine zwischen 270 und 280 nm mit Extinktionen zwischen 20 000

und 30 000, während 2,3-Dihydro-N,N-dimethylanilin bei 304 nm absorbiert mit $\varepsilon$ = 7 400 [56].

Nur das cisoide Konformere kann eine Diels-Alder-Reaktion eingehen. Trotzdem gibt 1-Diäthylamino-butadien-(1,3) mit Dienophilen wie Acrylester, Acrylnitril, Methylvinylketon und Acrolein sowie mit Cyclopropenderivaten [15,41,78,85] die entsprechenden Addukte in hohen Ausbeuten. In diesen Fällen wird die Energiebarriere von einigen kcal, welche aufgrund des partiellen Doppelbindungscharakters dieser Bindung zwischen der energieärmeren transoiden Konstellation und der energiereicheren cisoiden Konstellation besteht, überschritten.

Bei der Reaktion mit dem schwachen Dienophil Sulfen tritt diese Umwandlung nicht ein. Der im Gleichgewicht vorliegende cisoide Anteil reagiert im Sinne einer Diels-Alder-Reaktion; das übrige Dienamin wird durch die doppelte 2+2-Cycloaddition weggefangen. Für diese Deutung spricht, daß in Benzol als Lösungsmittel das Verhältnis der Produkte (7) und (5) unabhängig vom Aminrest ungefähr 3:1 ist. Ganz exakt ist diese Erklärung jedoch nicht, was bei der Reaktion von Dienaminen mit festgelegter cisoider Konformation mit Sulfen noch gezeigt werden wird.

Macht man dagegen die Lebensdauer des hypothetischen Zwitterions (2) für das Mengenverhältnis der entstehenden Produkte verantwortlich, so muß man fordern, daß bei längerer Lebensdauer die Ausbeute an (5) zunimmt. In diesem Fall sollte teilweise Drehung um die $\beta,\gamma$-C-C-Achse eintreten, wodurch auch das ursprünglich s-trans-Konformere der Diels-Alder-Reaktion zugänglich gemacht würde. Diese Drehung ist jedoch erschwert, denn wie man aus dem Formelschema entnehmen kann, weist diese Bindung partiellen Doppelbindungscharakter auf.

In Benzol traten neben den gewünschten Produkten immer undefinierbare Schmieren auf. Um diese zurückzudrängen, wur-

den auch Ansätze in anderen Lösungsmitteln gemacht. Bei der Verwendung von Äther sinken die Ausbeuten beträchtlich, selbst wenn man bei tiefen Temperaturen arbeitet. THF [+]) verhindert weitgehend das Auftreten von Schmieren, doch sinkt ebenfalls die Ausbeute an (5). Dieser Effekt läßt sich theoretisch damit erklären, daß in THF das Verhältnis von cisoider zu transoider Konformation der Dienkomponente zuungunsten des cisoiden Anteils verschoben ist.

In Tabelle 1 sind die erhaltenen Ausbeuten für Benzol und THF aufgeführt.

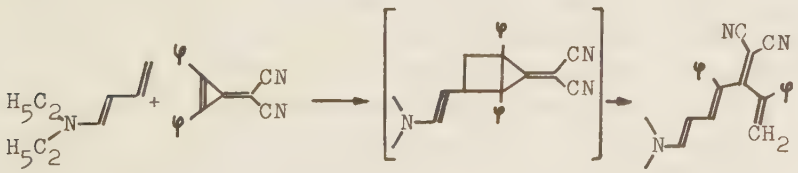
| Dienamin | Benzol 20° | | THF 20° | |
|---|---|---|---|---|
| | Ausbeute in % | | Ausbeute in % | |
| | (5) | (7) | (5) | (7) |
| 1-Piperidino-butadien-(1,3) | 10 | 48 | -- | 76 |
| 1-Diäthylamino- " | 18 | 60 | 10 | 80 |
| 1-Morpholino- " | 7 | 20 | 8 | 67 |
| 1-Dimethylamino- " | 6 | 23 | -- | 46 |
| 1-Pyrrolidino- " | 18 | 52 | -- | 63 |

Neben der Reaktion von 1-Amino-butadienen mit Sulfen aus Sulfochlorid/TÄA wurde auch ihr Verhalten gegen Sulfen aus Diazomethan/$SO_2$ untersucht. G. Opitz und N. Fischer [26,64]) erhielten bei der Umsetzung von Pyrrolidino-isobuten mit Diazomethan/$SO_2$ denselben 4-Ring wie bei der Umsetzung mit Mesylchlorid/TÄA, wenn auch in geringerer Ausbeute. Bei den Dienaminen führt nur die Verwendung des Pyrrolidino-butadiens-(1,3) zum doppelten 4-Ring in einer Ausbeute unter 1 %. Produkt (5) konnte in keinem Falle isoliert werden.

Die Struktur von (7) zwingt zu der Annahme, daß der Primärschritt ein Angriff auf das $\delta$-C-Atom ist, da das bei einem

[+]) THF = Tetrahydrofuran

ebenfalls denkbaren Angriff auf das β-C-Atom notwendigerweise entstehende Zwischenprodukt (6) nur noch eine wenig elektronenreiche Doppelbindung hat, welche mit überschüssigem Sulfen nicht mehr zur Reaktion gebracht werden kann. Vorstufe zu (7) ist das ungesättigte 4-Ringsulfon (4). Um dieses Produkt zu isolieren, wurden die Reaktionsbedingungen variiert. Aber weder Versuche mit großem Überschuß an Dien noch Versuche mit extrem kurzer Reaktionszeit und sofortiger Zugabe von Säure, um den entsprechenden Sulfonaldehyd zu erhalten, führten zum Ziel. In einer neueren Veröffentlichung berichten J. Ciabattoni und Mitarbeiter [16] über die Reaktion von einem substituierten Fulven mit Diäthylaminobutadien. Im Gegensatz zur Reaktion mit einem Cyclopropenon-System, welches, wie bereits erwähnt, eine Diels-Alder-Reaktion eingeht, beobachten sie hier eine 2+2-Cycloaddition in 3,4-Stellung zu einem Bicyclus, welcher sich spontan in ein Trienamin umlagert, so daß die Weiterreaktion zu einem doppelten 4-Ring verhindert wird.

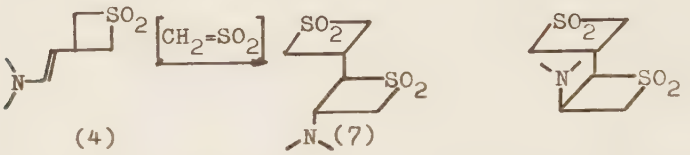


Überträgt man diese Reaktion auf Enamine, so tritt ebenfalls 2+2-Cycloaddition ein. Der entstehende 4-Ring ist aber auch nicht beständig und lagert sich in analoger Weise in ein Dienamin um.

Dienyläther geben nach R.H. Hasek [54] mit Keten ein Cyclobutanon, wobei ebenfalls Addition in 3,4-Stellung erfolgt.

Falls die Weiterreaktion von (4) stereospezifisch verläuft und der erste Schritt ausschließlich aus dem s-trans-Anteil des Dienamins heraus erfolgt, sollte der entstehende 4-Ring

in 1,2-Stellung ausschließlich trans-substituiert sein. Dies läßt sich jedoch nicht ohne weiteres entscheiden.




(4) (7)

Die Konstitutionsaufklärung von (7) wurde hauptsächlich mit spektroskopischen Methoden geführt. Aus der Hydrolysebeständigkeit gegenüber Säuren konnte die Abwesenheit einer Enaminfunktion geschlossen werden; darüber hinaus wird bei der katalytischen Hydrierung kein Wasserstoff aufgenommen, was die Anwesenheit einer Doppelbindung ausschließt. Diese Tatsache wird durch das IR-Spektrum +) gestützt. Die Banden bei 1320, 1310 und 1120 $cm^{-1}$ werden den beiden $SO_2$-Gruppen zugeordnet.

Das NMR-Spektrum in $CDCl_3$ zeigt ebenfalls die Abwesenheit olefinischer Protonen. Die Protonen der beiden Ringe haben folgende chemische Verschiebung: Bei $\tau$ = 5,4 (5,0) das zur $SO_2$-Gruppe $\alpha$-ständige Methin, zwischen $\tau$ = 5,6 (5,3) und 6,1 (5,8) drei $SO_2$-benachbarte Methylene, bei $\tau$ = 6,5 (6,3) das ß-ständige Methin und schließlich bei $\tau$ = 6,8 (6,5) ppm das neben dem Stickstoff liegende Methin. In Klammern sind die entsprechenden Werte für Pyridin als Lösungsmittel angegeben. Die Angaben sind Mittelwerte, denn die Ringprotonen sind Teil komplizierter Systeme, welche auf einfache Weise nicht zu lösen sind. Die Signale der Aminreste haben normale Lage; z.B. zeigt das Diäthylaminderivat für die beiden Methylgruppen ein Triplett bei $\tau$ = 8,95 (9,05) ppm. Die beiden Methylene gehören zu einem $ABX_3$-Spektrum, da der äthyltragende Stickstoff an einem asymmetrischen C-Atom sitzt ($\tau$ = 7,4 (7,45) ppm). Die Signale zwischen $\tau$ = 5,6 und 6,1 sind charakteristisch für $SO_2$-benachbarte 4-Ring-Methylene.

+) Falls nichts anderes vermerkt, sind die Spektren in KBr aufgenommen.

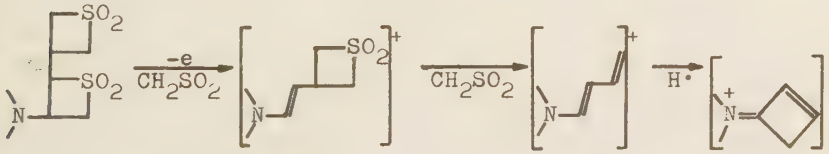
Die entsprechenden Signale für größere Ringe oder offenkettige Verbindungen liegen um durchschnittlich über 1 ppm nach höherem Feld verschoben.

Die Massenspektren der 2+2-Cycloadditionsprodukte seien am Beispiel des Diäthylaminderivates erläutert. Folgende Massenzahlen haben eine große relative Intensität:

m/e 281 (Molekülion), 266, 203, <u>162</u>, 146, <u>124</u>, 114, 112, <u>99</u>, 98, <u>58</u>, 71.

Die unterstrichenen Zahlen bedeuten die am häufigsten vorkommenden Bruchstücke. Banden für metastabile Ionen treten bei 251,9 und 86 auf [+]). Das Fragment m/e 266 entspricht der $CH_3$-Abspaltung aus den Äthylgruppen des Amins. Ein diesem Übergang entsprechendes metastabiles Ion tritt bei 251,9 auf. Ansonsten erfolgt der Zerfall des Molekülions unter Erhalt des Aminteils.

1.



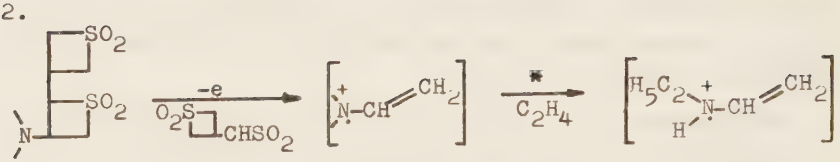

(7) m/e 203 m/e 125 m/e 124

Dieser Zerfall entspricht der Umkehr der Reaktion von Dienaminen mit Sulfen. Das Sulfen wird in diesem Fall und in allen später beschriebenen stets ungeladen abgespalten. Das Ion m/e 203 geht nur in geringem Umfange unter Verlust eines H-Atoms in eine En-immonium-Struktur über, während m/e 125, entstanden durch zweifache Sulfenabspaltung, kaum auftritt, sondern nach Abgabe eines H-Atoms sich zu einer cyclischen En-immonium-Struktur stabilisiert.

---

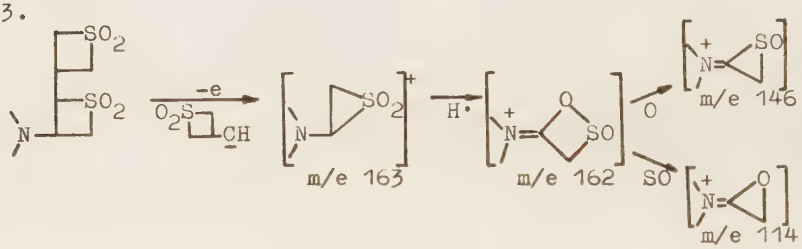
[+]) Im Zerfallsschema werden metastabile Übergänge mit * gekennzeichnet.

2.




Spaltung 1. und 2. treten in entsprechender Weise bei den einfachen 4-Ringsulfonen aus Enamin und Sulfen auf.

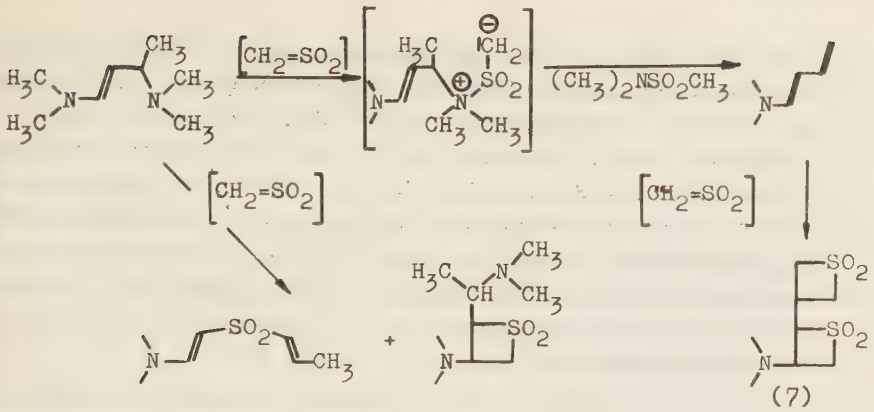
3.



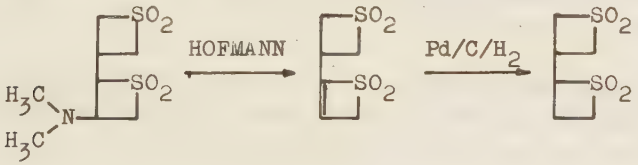

Zur Sicherung des ungewöhnlichen Abbaus 3. wurden die Brutoformeln der Massenzahlen durch Hochauflösung bestimmt.

Kürzlich erschien von L.A. Paquette und Mitarbeitern [82,83] eine Arbeit über die Umsetzung von 1,3-Dimethylamino-1-alkenen mit Sulfen aus Mesylchlorid/TÄA in THF bei -15°. Bei Verwendung des in 3-Stellung methylsubstituierten Enamins beobachteten sie nach chromatographischer Trennung neben dem einfachen 4-Ring, dem Sulfonamid und anderen Produkten das Auftreten von (7).

Sie erklären diese Reaktion mit einem primären Angriff des Sulfens am allylischen N-Atom zu einem Zwitterion, aus welchem Sulfonamid abgespalten wird. Das bei der Eliminierung in Freiheit gesetzte Dienamin reagiert wie im untersuchten Fall zum doppelten 4-Ring weiter. Phenylmethansulfochlorid/TÄA liefert ein analoges Produkt.



Durch Hofmann-Eliminierung erhielten die Autoren aus (7) den unsubstituierten, einfach ungesattigten doppelten 4-Ring, der bei katalytischer Hydrierung ein Äquivalent $H_2$ aufnahm.



Zur Konstitutionsermittlung des 6-Ringes (5) trugen neben einigen chemischen Reaktionen wiederum hauptsächlich physikalisch-chemischen Methoden bei. An chemischen Befunden ist die Hydrolysebeständigkeit gegenüber Säuren zu erwähnen. Einen zusätzlichen Beweis für die Abwesenheit einer Enaminfunktion ist das Ausbleiben einer Reaktion mit weiterem Sulfen. Zum Vergleich wurde das Verhalten von Diäthyl-allylamin gegenüber Sulfen untersucht. Aus einem entsprechenden Ansatz wurde das Amin quantitativ zurückgewonnen.

Das Vorliegen einer Doppelbindung wird durch die Aufnahme von einem Äquivalent Wasserstoff bei der katalytischen Hydrierung bewiesen.

Im IR-Spektrum liegen die $SO_2$-Banden bei 1310, 1270 und

1120 $cm^{-1}$, die C=C-Valenzschwingung bei 1650 $cm^{-1}$ (schwach) und die Waggingschwingung des disubstituierten cis-Olefins bei 700 $cm^{-1}$. Die NMR-Spektren in $CDCl_3$ zeigen ein Multiplett bei $\tau$ = 4,2, welches den beiden olefinischen Protonen entspricht, die Signale bei $\tau$ = 6,0 werden dem Ring-Wasserstoffatom an der Verknupfungsstelle mit dem N zugeschrieben, die Multipletts der beiden der $SO_2$-Gruppe benachbarten Methylene liegen bei $\tau$ = 6,4 bzw. 6,9 ppm, wobei das erstere durch die Allyldoppelbindung um 0,5 ppm nach niedrigerem Feld verschoben ist.

Nach der Hydrierung zu (8) erscheinen die neu ins Molekul gekommenen Methylene bei $\tau$ = 8,1, die neben der $SO_2$-Funktion bei $\tau$ = 7,0 und schließlich das dem Stickstoffatom benachbarte Methin bei $\tau$ = 6,7 ppm.
Im IR-Spektrum sind die der Doppelbindung zugeordneten Banden verschwunden, während die Sulfonbanden unverändert wiederzufinden sind.

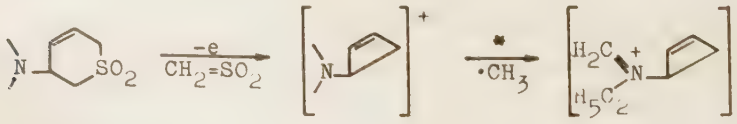
Beim Elektronenbeschuß von (5) treten folgende Massen grober relativer Intensität auf (angegeben fur das Diäthylaminderivat):

m/e 203 (Molekülion), 188, 138, 125, 110, 67, 58,
metastabiler Peak 96,5 (125 → 110)

Beim Zerfall bleibt, abgesehen von einer in geringem Maße eintretenden Methylabspaltung, der Aminteil intakt. Bei den Derivaten der cyclischen Amine tritt eine analoge Reaktion kaum ein.

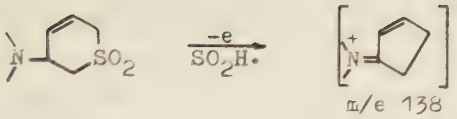
Der 6-Ring wird auf 2 Arten gespalten.

1.

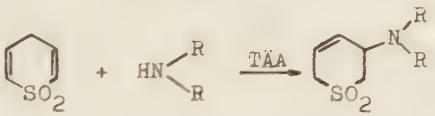



(5) m/e 125 m/e 110

2.




Bei der Reaktion von γ-Thiopyran-1,1-dioxiden mit sekundären Aminen unter alkalischen Bedingungen erhielten E. Molenaar und J. Strating [58] in guten Ausbeuten die in dieser Arbeit diskutierten 6-Ringe (5). Die von den Autoren angegebenen physikalischen Daten sind in guter Übereinstimmung mit den hier gefundenen. Durch Deuterierungsversuche konnten die Autoren zeigen, daß die Doppelbindungswanderung nach der Addition des Amins an das Vinylsulfonsystem erfolgt.

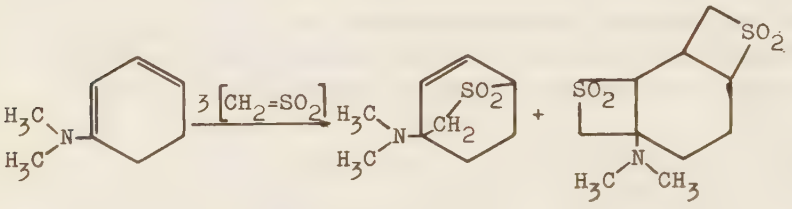



(5)

Neben der bisher beschriebenen Reaktion von Sulfen mit Dienaminen, welche sich vom Crotonaldehyd ableiten, wurde auch das Dienamin, das aus 2-Äthylhexen-(2)-al und Pyrrolidin gewonnen wurde, unter analogen Bedingungen dieser Reaktion unterworfen. Da jedoch aus den ersten Versuchen keine kristallinen Produkte isoliert werden konnten, wurde von einer weiteren Untersuchung abgesehen.

Wie bereits erwähnt, liegen die bisher besprochenen offenkettigen Dienamine hauptsächlich in der transoiden Konformation vor. Baut man das Diensystem in einen Ring ein, so sollte dieses in der cisoiden Konformation festgehaltene Molekül mit Sulfen eine Diels-Alder-Reaktion eingehen. Ein solches einfaches Dienamin kann leicht aus Dimethylanilin durch Reduktion mit Natrium in flüssigem Ammoniak erhalten

werden. Die Reaktion des entstandenen 2,3-Dihydro-N,N-dimethylanilin mit Sulfen in Benzol ergibt aber nur in 15%iger Ausbeute das erwartete 1:1-Addukt. Nach längerem Stehen scheiden sich aus der Mutterlauge weitere Kristalle ab, bei denen ein 2. Molekül Sulfen angelagert worden ist. Bei diesem Produkt ist also trotz der streng cisoiden Orientierung des Dienamins eine 2+2-Cycloaddition eingetreten, wie sie bereits bei den offenkettigen Dienaminen besprochen wurde. Die Ausbeute liegt unter 1 %.



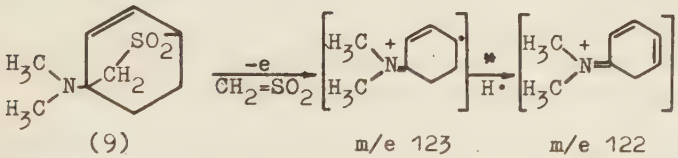
(9) (10)

Die Valenzschwingungen der disubstituierten cis-Doppelbindung von (9) zeigen im IR-Spektrum eine Schulter bei 3040 $cm^{-1}$ und eine schwache Absorption bei 1630 $cm^{-1}$, die Waggingschwingung liegt bei 700 $cm^{-1}$. Die beiden $SO_2$-Absorptionen bei 1280 und 1265 $cm^{-1}$ erscheinen bei niedrigerer Frequenz als erwartet; die 3. Bande liegt normal bei 1130 $cm^{-1}$.

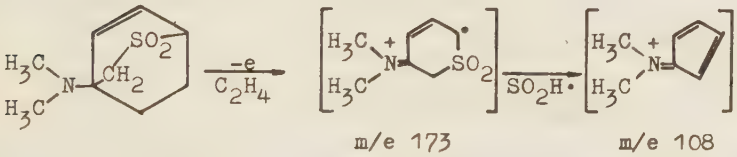
Das NMR-Spektrum von (9) in $CDCl_3$ zeigt bei $\tau$= 3,55 ein Dublett, das den beiden olefinischen Protonen zugeordnet wird. Die Signale der der Sulfongruppe benachbarten Methin- und Methylen-protonen liegen bei $\tau$= 6,3 bzw. 7,0. Die $\alpha$-N-Methylgruppen geben ein Singulett bei $\tau$= 7,65, die beiden 6-Ring-Methylene liegen als schlecht aufgelöstes Multiplett zwischen $\tau$= 7,3 und 8,4 ppm.

Beim Elektronenbeschuß zerfällt (9) in die geladenen Bruchstücke
m/e 201 (Molekülion), 173, 123, 122, 108, 94.
Metastabile Ionen werden bei 94,9 und 121,5 beobachtet.

Dieses Spektrum läßt sich durch folgende Spaltreaktionen erklären.



(9) m/e 123 m/e 122



m/e 173 m/e 108

Die Massenzahl 173 ist, wie man durch Hochauflösung beweisen kann, durch Abspaltung eines Äthylens aus dem Molekülion entstanden. MZ 123 wird durch direkte Sulfenabspaltung aus dem Molekülion erhalten. Dieses Bruchstück verliert dann, angezeigt durch das metastabile Ion bei 121,5, ein Proton und geht in ein Dien-immonium-Kation über.

Aus dem IR-Spektrum von (10) lassen sich die $SO_2$-Absorptionen bei 1310 bzw. 1140 $cm^{-1}$ ablesen.

Das NMR-Spektrum in $CDCl_3$ zeigt die Abwesenheit olefinischer Protonen. Die Signale der $SO_2$-benachbarten Methylene bzw. Methine liegen als schlecht aufgelöstes Multiplett zwischen $\tau$ = 5,2 und 6,3. Der Schwerpunkt der Signale des dritten Methin-Wasserstoffs liegt bei $\tau$ = 6,5. Das Singulett bei $\tau$ = 7,62 wird den beiden N-benachbarten Methylgruppen zugeordnet. Das Multiplett zwischen $\tau$ = 7,6 und 8,3 ppm rührt von den beiden 6-Ring-Methylenen.

Das Massenspektrum von (10) zeigt das Molekülion m/e 279 und daraus zweifache Sulfenabspaltung, angezeigt durch die Bruchstücke m/e 201 und 123, wobei letzterer Peak die höchste relative Intensität hat. Beim Elektronenbeschuß wird

also die Bildung von (10) aus Dienamin und Sulfen wieder rückgängig gemacht. Aus m/e 201 entsteht durch Abspaltung eines $SO_2H$•-Radikals zu m/e 136 ein 7-Ring mit Dien-immonium-Struktur.
MZ 123 geht wie für den Elektronenbeschuß von (9) beschrieben in MZ 122 über (metastabiles Ion $m^*$ = 121,5).

Die Einwirkung von Sulfen auf das Dienamin aus Isophoron und Pyrrolidin mit fixierter s-cis-Konformation wurde ebenfalls untersucht. Dabei konnten jedoch keine definierten Produkte gefaßt werden.

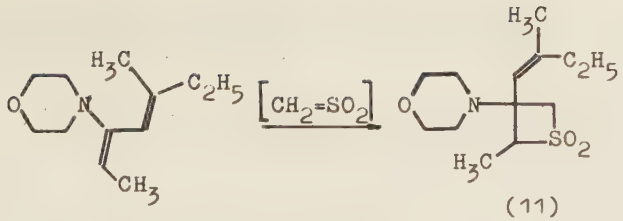
B. 2-Dialkylamino-butadiene-(1,3)

Beim Übergang von 1-Dialkylamino-butadienen-(1,3) zu den in 2-Stellung substituierten Dienen erwartet man eine Abschwächung der Reaktivität. Raumfullende Substituenten in 2-Stellung begünstigen die s-cis-Konformation und fördern daher Diels-Alder-Synthesen.

Die von M.L. Farmer und Mitarbeitern [24] durch Isomerisierung von Propargylaminen dargestellten 2-Dialkylamino-butadiene-(1,3) reagieren mit Dienophilen sehr heftig, ergeben aber keine definierten Verbindungen. Substituierte 2-Aminodiene wurden von J. Bianchetti [9] durch Erhitzen von Butanon-(2)-diäthylacetal mit sekundären Aminen dargestellt. Die Dienamine werden wahrscheinlich durch Kondensation der intermediär auftretenden Enamine gebildet. Die erhaltenen Produkte reagieren mit Phenylazid wie die einfachen Enamine in einer 1,3-dipolaren Addition zu 5-Ringen.

Der Angriff von Sulfenen aus Sulfochlorid/TÄA auf diese Dienamine erfolgt ebenfalls in 1,2-Stellung, während die allylische Doppelbindung intakt bleibt.

Das Ausbleiben der Diels-Alder-Reaktion ist verständlich, da die Alkylsubstituenten in 1- und 4-Stellung die Einstellung der spannungsfreien s-cis-Konformation sehr erschweren.



(11)

Die trisubstituierte Doppelbindung in (11) gibt zu einer schwachen Valenzschwingung bei 1660 und zu einer Wagging-Schwingung bei 830 $cm^{-1}$ Anlaß. Letztere Zuordnung ist unsicher, denn bei einer trisubstituierten Doppelbindung wird die Spezifität der Wagging-Schwingung stark vermindert. Die $SO_2$-Gruppe absorbiert bei 1320 und 1120 $cm^{-1}$.

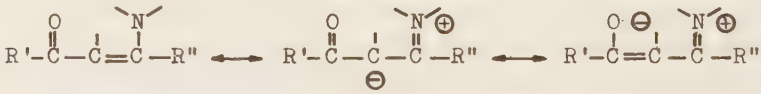
Das in $CDCl_3$ aufgenommene NMR-Spektrum steht mit der angegebenen Struktur in guter Übereinstimmung. Das Proton der nicht an der Reaktion beteiligten Doppelbindung liegt als Multiplett bei $\tau$ = 4,8 mit einer Kopplungskonstanten von J = 1,2 Hz welche beim allylischen Methyl bei $\tau$ = 8,2 ebenfalls auftritt. Das Quartett bei $\tau$ = 5,45 mit J = 7,2 Hz wird dem 4-Ring-Methin zugeordnet; dieselbe Kopplungskonstante tritt bei dem Dublett bei $\tau$ = 8,55 der benachbarten Methylgruppe auf. Das der $SO_2$-Gruppe benachbarte 4-Ring-Methylen liegt als Multiplett bei $\tau$ = 5,8; die Signale der Äthylgruppe liegen als Quartett bei $\tau$ = 7,9 bzw. als Triplett bei $\tau$ = 8,9 ppm

## 2. Über die Umsetzung von 2-Dialkylamino-penten-(2)-on-(4) mit Methansulfochlorid in Gegenwart von Triäthylamin.

### A. Spektroskopische und chemische Untersuchungen von 2-Dialkylamino-penten-(2)-on-(4).

Die zur Umsetzung gebrachten ß-Aminovinyl-ketone wurden aus Acetylaceton und sekundären Aminen gewonnen. Bei Verwendung von Pyrrolidin gelang die Reaktion am Wasserabscheider in Benzol [51]. Die restlichen Verbindungen wurden durch Erhitzen im Glasautoklav erhalten [17].

Die vinylogen Carbonsäureamide unterscheiden sich in ihrem chemischen Verhalten von anderen basischen Ketonen und deren Derivaten. Dieser Unterschied resultiert aus der p-π-Wechselwirkung zwischen den beiden Teilen des vorliegenden Systems, weshalb auch ionische Resonanzformen beträchtlich am Grundzustand beteiligt sind.



Dies läßt sich durch physikalisch-chemische Untersuchungen nachweisen. In den IR-Spektren tritt im Doppelbindungsbereich gegenüber α,ß-ungesättigten Ketonen eine Erniedrigung der C=O- und C=C-Frequenz auf. Letztere Bande könnte auch als erhöhte C-N-Frequenz gedeutet werden [18,107]. Im UV-Spektrum absorbieren ß-Aminovinyl-ketone langwelliger als Vinylketone [19,53]. Das NMR-Spektrum von α,ß-ungesättigten ß-Dimethylamino-carbonylverbindungen zeigt 2 Signale für die N-benachbarten Methylgruppen, was mit dem partiellen Doppelbindungscharakter der C-N-Bindung erklärt wird, der zu einer Rotationsbehinderung dieser Bindung und damit zu verschiedenen Abschirmkonstanten für die beiden Methylgruppen führt [49].

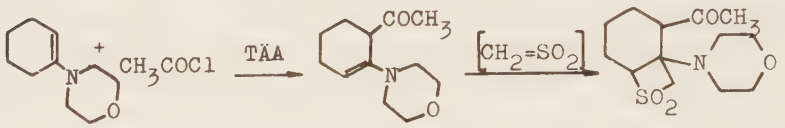
Aus dem bisher gesagten geht hervor, daß Enaminketone mit elektrophilen Agentien am Stickstoffatom, am ß-C-Atom und am

Sauerstoff reagieren können [17,51,84]

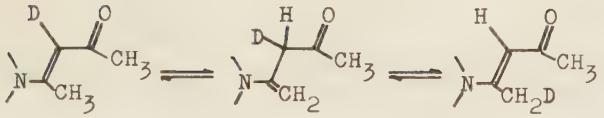
Weitere Angriffsmöglichkeiten für elektrophile Verbindungen an Enaminketone ergeben sich, wenn diese in tautomerer Form vorliegen. L.A. Kazitsyna und Mitarbeiter [44] untersuchten das IR-Spektrum von 2-Dimethylamino-penten-(2)-on-(4) und fanden im Gebiet zwischen 3240 und 3520 $cm^{-1}$ mehrere intensive Banden, die sie der Valenzschwingung einer OH-Gruppe zuordneten. Sie schlossen daraus, daß diese Verbindung nur in der völlig enolisierten Form stabil ist. Dagegen fand J. Dabrowski [20,21,22] bei der Untersuchung analoger Verbindungen keine IR-spektroskopischen Hinweise für eine Enolisierung. Sorgfältig getrocknetes Dimethylamino-penten-(2)-on-(4) z.B. zeigt im Bereich von 3080 bis 3620 $cm^{-1}$ einige schwache Banden, die jedoch Oberschwingungen zugeschrieben werden müssen, weil ihre Intensität zu gering ist, um sie der Schwingung einer OH-Gruppe in einem völlig enolisierten System zuordnen zu können. Läßt man die Substanz wenige Minuten an der Luft stehen, so erhält man ein Spektrum mit einer relativ intensiven, breiten Bande bei 3435 und einer breiten Schulter bei 3260 $cm^{-1}$. Diese Absorptionen entsprechen annähernd den von Kazitsyna gefundenen und als OH-Schwingung gedeuteten Banden. Die Banden im Spektrum der feuchten Proben rühren aber offensichtlich von Beimischungen von Wasser her und haben keine Beziehung zur theoretisch möglichen Enolisierung. Zur Bestätigung dieser Überlegungen sei angeführt, daß das Spektrum des nicht zur Enolisierung befähigten t-Butyl-ß-dimethylaminovinyl-ketons dieselben IR-spektroskopischen Eigenschaften zeigt wie andere Enaminketone. Das NMR-Spektrum gibt nach Messungen von Dabrowski und nach eigenen Erfahrungen ebenfalls keinerlei Hinweise für eine mögliche Enolisierung. Trotz dieser Befunde kann nicht ausgeschlossen werden, daß die Enolform in geringer Menge im Gleichgewicht vorliegt.

Eine dritte Möglichkeit eines elektrophilen Angriffs an Enaminketone leitet sich aus der von G. Opitz und E. Tempel [77]

nachgewiesenen Doppelbindungsverschiebung cyclischer vinyloger Carbonsäureamide ab. Bei der Umsetzung von 1-Amino-cyclohexen-(1) mit Acetylchlorid/TÄA erhielten sie im Falle des Piperidin- und Morpholinderivates das aus sterischen Gründen bevorzugte, nicht konjugierte Keton, welches mit Sulfen zur 4-Ringbildung führt.



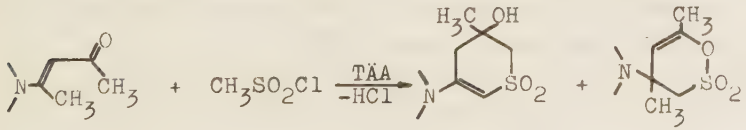

Für analoge offenkettige Verbindungen ist eine solche Doppelbindungswanderung noch nicht nachgewiesen worden. Der sterische Faktor spielt hier nicht die entscheidende Rolle. Durch IR-, UV- und NMR-spektroskopische Untersuchungen läßt sich keinerlei Hinweis für eine solche Isomerisierung finden. Jedoch ist auch bei diesen Befunden nicht auszuschließen, daß sich geringe Mengen an Isomerisierungsprodukt im Gleichgewicht befinden. Um dies nachzuweisen, wurde das ß-H-Atom in 2-Pyrrolidino-penten-(2)-on-(4) gegen Deuterium ausgetauscht. Dies gelang, indem man an der Methylengruppe dideuteriertes Acetylaceton mit Deutero-Pyrrolidin am Wasserabscheider in Benzol unter Rückfluß kochte bis die theoretische Menge $D_2O$ ausgekreist war. Im NMR-Spektrum dieses Deuterierungsproduktes in $CCl_4$ trat im Bereich der Enamin-ß-Protonen bei $\tau$ = 5,1 ppm ein Signal auf, dessen Integration weniger als einem halben Proton entsprach. Entsprechend fehlte dem Singulett der dem Stickstoffatom benachbarten Methylgruppe bei der Integration etwas weniger als ein halbes Proton. Dieses Verhältnis ändert sich nicht nach 12- bzw. 24-stündigem Stehenlassen der Probe. Dieser Befund deutet auf eine Isomerisierung hin, beweist sie jedoch nicht schlüssig, da das Verhältnis der Integration der untersuchten Signale konstant ist.



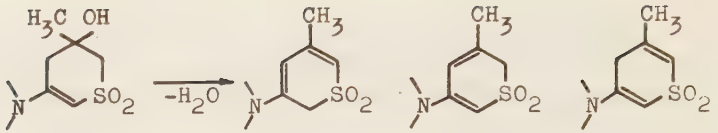
Die trans-Isomeren offenkettiger vinyloger Carbonsäureamide sind stabiler, da die Substituenten die ebene Einstellung des mesomeriefähigen Systems in der cis-Konfiguration verhindern. Dies kann durch NMR-spektroskopische Untersuchungen und durch photochemische cis-trans-Isomerisierung derartiger Verbindungen nachgewiesen werden [113].

B. Strukturaufklärung der bei der Reaktion von 2-Dialkylamino-penten-(2)-on-(4) mit in situ erzeugtem Sulfen erhaltenen Verbindungen.

Ausgangspunkt der folgenden Untersuchungen war die Beobachtung von E. Tempel [76], daß bei der Reaktion von 2-Dimethylamino-penten-(2)-on-(4) mit Methansulfochlorid/TÄA neben wenig Sulton (12b) eine Substanz entsteht, die nach der Analyse der Anlagerung eines Moleküls Sulfen und Wasserabspaltung entspricht. Variiert man die Aminkomponente, so erhält man beim Morpholinderivat ähnliche Ergebnisse, während die übrigen eingesetzten Enamine des Acetylacetons kein Sulton liefern, dafür aber eine Substanz, bei der ein Molekül Sulfen an ein Molekül vinyloges Carbonamid ohne nachfolgende Abspaltung von Wasser angelagert worden ist. Aus diesen Verbindungen kann unter relativ milden Bedingungen Wasser abgespalten werden. Die Untersuchungen ergaben für die erhaltenen Produkte folgende Strukturen:



(12a) (12b)




(12a) (13a) (13b) (13c)

In Tabelle 2 sind die Ausbeuten in % d.Th. zusammengestellt:

| Carbonamid | Lsg.-Mittel | T°C | (12a) | (12b) | (13) |
|---|---|---|---|---|---|
| Dimethylamino- | Benzol | 20 | -- | 7 % | 5 % |
| Diäthylamino- | THF | 20 | 50 % | -- | |
| Pyrrolidino- | THF | 15 | 49 % | -- | |
| Morpholino- | THF | 15 | -- | 5 % | 8 % |

An der Umsetzung von 2-Pyrrolidino-penten-(2)-on-(4) mit Sulfen bei 0° ist die Abhangigkeit der Reaktion vom Lösungsmittel untersucht worden.

Die dabei erhaltenen Ausbeuten an (12a) sind in Tabelle 3 aufgeführt.

| Lösungsmittel | Ausbeute an (12a) |
|---|---|
| Acetonitril | 24 % d.Th. |
| Chloroform | 38 % " |
| Dioxan | 40 % " |
| Benzol/Äther | 45 % " |
| THF | 55 % " |

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktion in THF wurde wegen der besseren Löslichkeit bei tiefen Temperaturen am Beispiel des Diäthylaminderivates untersucht.

Uber das Ergebnis gibt Tabelle 4 Auskunft.

| Temperatur °C | Ausbeute an (12a) |
|---|---|
| 50 | 32 % d.Th. |
| 20 | 50 % " |
| 0 | 55 % " |
| -20 | 60 % " |
| -40 | 63 % " |

Aus Gründen, welche später erlautert werden, soll zunachst die Strukturaufklarung der erhaltenen Produkte, nicht aber der Bildungsmechanismus interessieren.

Im IR-Spektrum von (12a) fallt eine intensive und scharfe Bande bei 3400 $cm^{-1}$ auf, die sich beim messen einer Lösung in $CHCl_3$ nach 3480 $cm^{-1}$ verschiebt. Da sich diese Bande beim Verdünnen der Probe nicht verandert, muß es sich um eine intramolekulare H-Brucke handeln, welche zu den O-Atomen der Sulfongruppe geschlagen wird. Am Stuart-Briegleb-Modell kann gezeigt werden, daß bei der formulierten Struktur eine solche Brucke möglich ist. Aus der Literatur ist bekannt, daß bei ähnlich gebauten ß-Hydroxysulfonen entsprechende H-Brükken auftreten.
Aufgrund dieser Chelatbildung ist es nicht möglich, die OH-Gruppe mit Benzoylchlorid oder mit Sulfochlorid zu verestern. Dagegen konnte mit Denigès-Reagenz das Vorliegen einer tertiären OH-Funktion nachgewiesen werden. Die Banden im IR-Spektrum bei 1150 und 1340 $cm^{-1}$ deuten auch auf eine tertiäre Hydroxylgruppe hin, doch ist der Aussagewert dieser Zuordnung gering. Als weitere funktionelle Gruppe laßt das IR-Spektrum eine $SO_2$-Funktion erkennen. Die gefundenen Banden bei 1100 bzw. 1240 $cm^{-1}$ sind jedoch stark bathochrom verschoben. Diesen Effekt beobachteten G. Opitz und H. Schempp [72,73] im IR-Spektrum von 3-Dialkylamino-thieten-1,1-dioxiden. Sie machten dafur die vinyloge Sulfonamidstruktur verantwortlich. Diese äußert sich ebenfalls in einer batho-

chromen Verschiebung der Doppelbindungsabsorptionen, welche im IR-Spektrum von (12a) als intensive und breite Bande bei 1570 $cm^{-1}$ liegt. Die Doppelbindung führt noch zu einer schwachen Valenzschwingungsbande bei 3030 $cm^{-1}$, welche aber nicht in allen Fällen nachzuweisen ist.

Der chemische Nachweis der Doppelbindung gelingt durch die katalytische Hydrierung; dabei wird ein Äquivalent Wasserstoff aufgenommen. Das IR-Spektrum der hydrierten Substanz (14) zeigt wiederum die Bande einer intramolekularen H-Brükke. Die $SO_2$-Absorptionen bei 1320 und 1140 $cm^{-1}$ sind in die normale Lage zurückgekehrt, ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der Deutung der bathochromen Verschiebung. Die Banden der Doppelbindung sind verschwunden.

Zum Nachweis der Enaminfunktion wurde (12a) der sauren Hydrolyse mit Brady's Reagenz unterworfen. Man erhält dabei ein orangerotes DNPH [+]) (19) vom Schmp. 218°.

Wie zu erwarten, ist die Reaktivität der Doppelbindung durch die vinyloge Sulfonamidstruktur abgeschwächt. So tritt mit überschüssigem Sulfen keine Reaktion ein.

Die UV-Spektren von (12a) in Methanol zeigen ein Maximum bei $\lambda_{max}$ = 254 nm mit einem Extinktionskoeffizienten um 20 000. Dieses Maximum ist gegenüber dem einfacher Enamine um rund 20 nm und gegenüber dem der 3-Amino-thieten-1,1-dioxide um ungefähr 15 nm nach größeren Wellenlängen verschoben. Dies kann damit erklärt werden, daß ungesättigte cyclische Verbindungen langwelliger als die entsprechenden offenkettigen, und ungesättigte 6-Ringe langwelliger als 4-Ringe absorbieren.

Das NMR-Spektrum weist nur ein Signal auf, das einer Methylgruppe zugeordnet werden kann. Die zweite Methylgruppe, welche in den eingesetzten Enaminketonen aus Acetylaceton und Amin vorhanden war, muß also in die Reaktion mit Sulfen eingegriffen haben. Wegen der Bedeutung dieser Tatsache wurde (12a) in verschiedenen Lösungsmitteln vermessen, wobei aber

---

[+]) DNPH = Dinitrophenylhydrazon

immer die Abwesenheit der 2. Methylgruppe bestätigt werden konnte.
Da das Signal für die Methylgruppe bei $\tau$ = 8,5 ppm als scharfes Singulett erscheint, darf das benachbarte C-Atom weder ein H-Atom tragen, noch darf es trigonal sein. Die beiden Forderungen sind erfüllt, wenn dieses C-Atom quartär ist, oder wenn 2 Valenzen mit C-Atomen und die 3. mit einem Heteroatom belegt sind. Um dies entscheiden zu können, werden die Atome der bisher gefundenen Strukturelemente N-C=C-$SO_2$, $CH_3$-C und OH addiert. Die Differenz dieser Summe und der Molekularformel von (12a) ist 2 C-Atome und 5 H-Atome. Daraus folgt, daß das C-Atom in Nachbarschaft zur Methylgruppe nur mit 2 weiteren C-Atomen verknüpft sein kann, während die 4. Valenz von der Hydroxylgruppe abgesättigt wird.

Nach dem NMR-Spektrum in $CDCl_3$ ist von den 5 restlichen Protonen eines olefinisch ($\tau$ = 5,1 ppm). 2 Signale bei $\tau$ = 6,8 bzw. 7,4 ppm entsprechen jeweils 2 Protonen, welche nur zu 2 Methylengruppen gehören können. Da diese Signale nur schwach aufgespalten sind, haben die beiden Gruppen keine Protonen in direkter Nachbarschaft.

Unter den diskutierten Voraussetzungen lassen sich die erhaltenen Strukturelemente nur zur 6-Ring-Struktur (12a) zusammenfügen.
Die Zuordnungen der Signale der NMR-Spektren von (12a) und (15) in verschiedenen Lösungsmitteln sind in Tabelle 5 aufgeführt.

| | $\tau$ | | | |
|---|---|---|---|---|
| | | (12a) | | (15) |
| | | $CDCl_3$ | Pyridin | $CD_3CN$ | $CDCl_3$ |
| (12a) / (15) | a | 7,4 | 7,25 | 7,4 | 8,15 |
| | b | 6,8 | 6,4 | 6,8 | 6,9 |
| | c | 5,1 | 4,9 | 5,2 | 6,9 |
| | d | 8,5 | 8,35 | 8,6 | 8,5 |
| | e | 5,75 | 3,75 | 6,05 | 6,3 |
| | f | --- | --- | --- | 6,7 |

Die Signale der zum Stickstoff α-ständigen Methylene des Aminteils sind um 0,5 ppm nach tieferem Feld verschoben, was wiederum mit einer vinylogen Sulfonamidstruktur in Einklang steht. Die Lage des Protons der Hydroxylgruppe ist wie zu erwarten stark lösungsmittelabhängig.

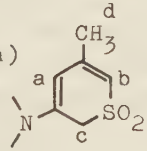
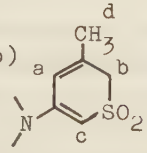
Nach der Hydrierung von (12a) zu(15) ist die Lage der Signale der zum Stickstoff α-ständigen Methylene wieder normal ($\tau$ = 7,4 für den Diäthylaminrest). Im 6-Ring tritt eine dem Stickstoff benachbarte Methingruppe bei $\tau$ = 6,7 auf. Die Signale der zur $SO_2$-Gruppe α-ständigen Methylene erscheinen bei $\tau$ = 6,9, das restliche Ringmethylen verschiebt sich nach Verschwinden der Allyldoppelbindung nach $\tau$ = 8,15 ppm.

Unter schwach sauren Bedingungen, beim Diäthylaminderivat schon beim Erhitzen, spaltet (12a) Wasser ab.

Für die Orientierung der dabei entstehenden Doppelbindung bestehen 2 Möglichkeiten. Sie kann einmal zur $SO_2$-Gruppe hin geschlagen werden. Das ist verständlich, denn die zur $SO_2$-Gruppe α-ständigen Protonen sind gelockert. Das Proton kann aber auch vom anderen Ringmethylen stammen; dann ist die entstehende Doppelbindung in Konjugation zur bereits vorhandenen. Aus dem NMR-Spektrum der Produkte (13) kann geschlossen werden, daß tatsächlich 2 Isomere entstehen. Dabei wird die in der Hauptsache beobachtete Olefinbildung zur $SO_2$-Funktion hin von einer Doppelbindungswanderung gefolgt ((13c)⟷(13a))

Aus der Integration der Signale läßt sich abschatzen, daß ungefähr zu 1/4 das Isomere (13b) und zu 3/4 das Isomere (13a) bei der Wasserabspaltung entsteht. Die Signale des Aminteils sind gegenüber (12a) unverändert. In Pyridin beobachtet man beim Diäthylaminderivat 2 nur wenig getrennte Quartetts für die zum Stickstoff benachbarten Methylene, was auch auf das Vorliegen von 2 Isomeren hindeutet.

Die Zuordnungen der übrigen Signale von (13) sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

| | | $\tau$ | | |
|---|---|---|---|---|
| | | $CDCl_3$ | Pyridin | $CD_3CN$ |
| (13a)  | a | 5,0 m +) | 4,5 m | 4,98 m |
| | b | 3,85 | 3,8 | 3,75 |
| | c | 6,35 | 6,1 | 6,4 |
| | d | 7,95 d +) | 8,1 | 7,95 d |
| (13b)  | a | 4,28 | 4,0 | 4,42 |
| | b | 6,15 | 5,75 | 6,12 |
| | c | 5,25 | 5,15 | 5,13 |
| | d | 8,0 | 8,1 | 8,05 |

+) m = Multiplett, d = Dublett

Ungewöhnlich ist die chemische Verschiebung des Signals b des Isomeren (13a), das aufgrund der erhöhten Elektronendichte am $\delta$-C-Atom des Dienamins bei höherem Feld liegen sollte. Das erwartete Signal des olefinischen H-Atoms des Vinylsulfonsystems in (13c) stimmt dagegen gut mit dem beobachteten Wert uberein. UV-Spektrum und die Reaktion von (13) mit Sulfen sprechen jedoch gegen das Vorliegen von (13c) im Isomerengemisch.

Nach Zugabe von 1 Tropfen $D_2O$ zur NMR-Meßprobe in Pyridin und nach kräftigem Schütteln ist von (13a) das Signal c zu ungefähr 90 % gegen Deuterium ausgetauscht; vom Isomeren (13b) ist das Signal b verschwunden.

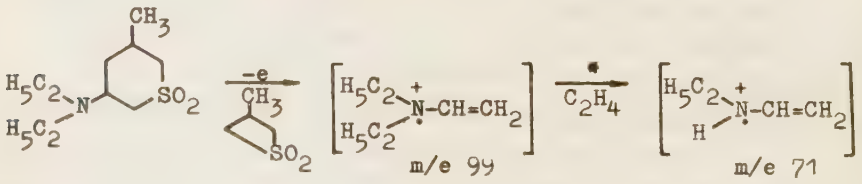
Durch Einwirkung von Basen kann bei ungesättigten Sulfonen je nach den Versuchsbedingungen Doppelbindungswanderung zur $SO_2$-Gruppe hin oder von ihr weg erzielt werden [5,6,25,86]. Das NMR-Spektrum des Isomerengemisches (13) zeigte jedoch nach dem Kochen mit tert. Amin in Pyridin keinerlei Verän-

derung.

Im IR-Spektrum von (13) ist erwartungsgemäß die Bande bei 3400 $cm^{-1}$ verschwunden. Die 2. Doppelbindung bewirkt eine unerwartet große Aufspaltung der C=C-Valenzschwingungen in die Banden bei 1650 und 1550 $cm^{-1}$. Die 2. Valenzschwingung bei 3040 $cm^{-1}$ tritt ebenfalls deutlich hervor. Die $SO_2$-Banden sind wie in (12a) stark bathochrom verschoben. Nach der katalytischen Hydrierung von (13) zu (16), wobei 2 Äquivalente Wasserstoff aufgenommen werden, sind die $SO_2$-Absorptionen in die normale Lage zurückgekehrt und die Doppelbindungsbanden verschwunden.

Das NMR-Spektrum des bei der Hydrierung entstandenen gesättigten ß-Aminosulfons (16) zeigt große Ähnlichkeit zum ß-Aminosulfon (8), welches bei der Hydrierung des Diels-Alder-Adduktes aus 1-Aminodien und Sulfen erhalten wurde. Im Unterschied zu (8) besitzt (16) in 3-Stellung eine Methylgruppe, welche im Spektrum in $CDCl_3$ als Dublett mit J = 7,2 Hz bei $\tau$ = 8,7 erscheint. Das Multiplett des zur Methylgruppe $\alpha$-ständigen Methins geht in dem Quartett der Methylene des Aminteils unter.

Beim Elektronenbeschuß von (16) verliert eine der beiden Äthylgruppen des Molekülions m/e 219 ein Methylradikal; aus dem verbliebenen Bruchstück kann $SO_2$ (MZ 140) oder Sulfen (MZ 126) abgespalten werden.
Die Hauptbruchstücke entstehen aber durch Aufbrechen des Ringes an 2 Stellen (vergl. das Massenspektrum S. 18):

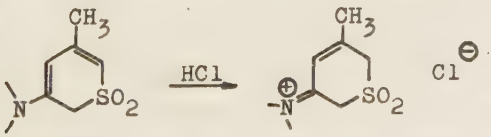



Die Abspaltung von Äthylen aus m/e 99 wird durch das meta-

stabile Ion bei 51,0 angezeigt.

Das konjugierte ungesättigte System des in der Hauptsache vorliegenden Isomeren (13a) führt im Elektronenabsorptionsspektrum in Methanol zu 2 Maxima bei $\lambda_{max1}$ = 322 nm ($\varepsilon$ = 4500) und bei $\lambda_{max2}$ = 239 nm ($\varepsilon$ = 7000). Das Maximum bei 322 nm stimmt befriedigend mit einer cyclischen Dienaminstruktur überein, welche mit einer $SO_2$-Gruppe in Konjugation steht. 2,3-Dihydro-N,N-dimethylanilin absorbiert bei 304 nm. Der Einfluß einer Sulfongruppe auf das UV-Spektrum cyclischer Diene kann beträchtlich sein. So bewirkt z.B. beim Cyclopentadien der Einbau einer Sulfongruppe zum Thiophen-S,S-dioxid eine bathochrome Verschiebung um 45 nm. Einen ähnlichen Effekt beobachtet man beim Übergang von 1,4-Cyclohexadien zu $\gamma$-Thiopyran-1,1-dioxid [57]. Anzeichen für das Vorliegen eines Isomerengemisches in (13) ergeben sich aus den UV-Spektren nicht. Das 2. Maximum bei 239 nm kann nicht dem Isomeren (13b) zugeordnet werden, da unsubstituierte 2-Dialkylamino-diene schon bei 265 nm absorbieren [24].

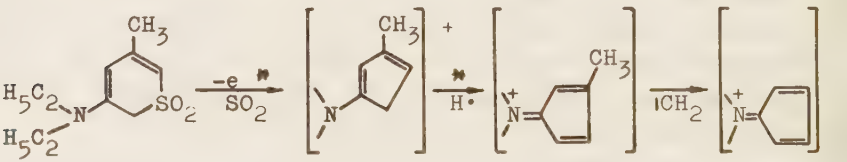
Fügt man zu einer alkoholischen Probe Spuren von HCl oder $H_2SO_4$, so wird das langwellige Maximum hypsochrom nach 270 bzw. 272 nm verschoben. Es ist vernünftig anzunehmen, daß (13a) ebenso wie 1-Amino-diene mit Säuren En-immoniumsalze gibt, welche im UV zwischen 270 und 278 nm [43,69] absorbieren. Die $SO_2$-Gruppe von (13a) ist bei einem solchen Salz nicht mehr in Konjugation zum ungesattigten System. Deshalb sollte das gefundene Maximum in der Nähe der Maxima der Salze der einfachen Diene sein, was auch beobachtet wird.




(13a)

Das Ergebnis des Elektronenbeschusses von (13) sei am Beispiel des Diäthylaminderivates erläutert:
Das Spektrum zeigt Hauptfragmente bei
m/e 215 (Molekülion), 151, 150, 136, 123, 122.
Banden metastabiler Ionen liegen bei 106, 121,5 und 149,5.

Da die Spektren mit anderen Aminresten der Masse des Aminteils entspechende Massenzahlen aufweisen, bleibt beim Zerfall der Aminteil erhalten.
Der Übergang MZ 215 → 151, angezeigt durch das metastabile Ion bei 106, entspricht der Abspaltung von $SO_2$. Das entstehende Molekül verliert ein Proton, ebenfalls von einem metastabilen Übergang begleitet. Nach Abspaltung eines Methylens ist das stabilste Produkt des Zerfalls erreicht.




(13a) m/e 151 m/e150 m/e 136

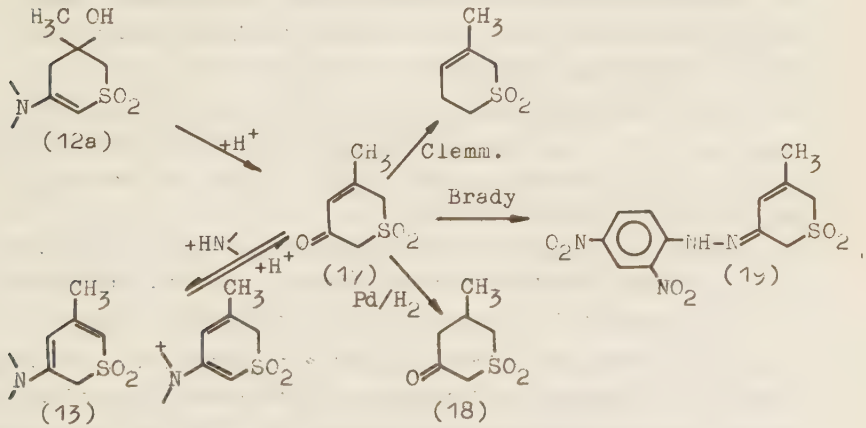
Aus den spektroskopischen Daten geht hervor, daß in (13) eine Enaminfunktion vorhanden ist. Beim Kochen mit Brady's Reagenz erhält man dasselbe DNPH (19) wie bei der Reaktion von (12a). Dies ist verständlich, da im sauren Milieu aus (12a) Wasser abgespalten wird.

Kocht man (13) oder (12a) einige Stunden mit 20 %iger HCl am Rückfluß und extrahiert dann das erkaltete und neutralisierte Gemisch mit Chloroform, so erhält man prächtige farblose Nadeln (17), welche aus $H_2O$ und Methanol umkristallisiert bei 119 - 120° schmelzen. Im IR-Spektrum findet man neben den $SO_2$-Absorptionen bei 1320 und 1140 $cm^{-1}$ Banden bei 1675 (C=O) und 1625 $cm^{-1}$ (C=C), welche für das Vorliegen eines α,β-ungesattigten Ketons mit s-trans-Orientierung sprechen.

Wie zu erwarten, entsteht bei der Hydrolyse von (13) ein einheitliches Produkt.

Läßt man Pyrrolidin in Benzol auf das Keton am Wasserabscheider einwirken, so erhält man (13) in guter Ausbeute. Das erhaltene Rohprodukt hat dasselbe NMR-Spektrum wie die bei der Wasserabspaltung aus (12a) entstandene Substanz. Wahrscheinlich ist das Energiegefälle zwischen den beiden Isomeren so gering, daß sich ein temperaturabhängiges Gleichgewicht einstellen kann. Mißt man das NMR-Spektrum von (13) bei höherer Temperatur, so findet man eine Verschiebung des Mengenverhältnisses der Isomeren.

Nach der Clemmensen-Reduktion von (17) erhält man ein in allen organischen Lösungsmitteln schwerlösliches Produkt, dessen IR-Spektrum dem des eingesetzten Ketons sehr ähnlich ist, mit Ausnahme der fehlenden C=O-Absorption und einer Verschiebung der C=C-Valenzschwingung nach höherer Frequenz.




Nach der katalytischen Hydrierung von (17) sind die olefinischen Banden verschwunden; die Absorption der Ketofunktion liegt bei 1725 $cm^{-1}$. Die Hydrierung wurde nach Aufnahme von 1 Äquivalent Wasserstoff unterbrochen, obwohl die Reaktion

noch nicht beendet war.
Wurde dagegen die Hydrierung nicht unterbrochen, so beobachtete man die Aufnahme von fast 2 Äquivalenten Wasserstoff. Dabei wird auch die Ketofunktion angegriffen. Das IR-Spektrum des dabei erhaltenen Produktes zeigt eine breite OH-Bande bei 3300 $cm^{-1}$ und eine C=O-Bande von geringer Intensität.

Das UV-Spektrum des Ketons (17) weist 2 Maxima auf:
$\lambda_{max_1}^{CHCl_3}$ = 240 nm ( $\varepsilon$ = 12300) und $\lambda_{max_2}^{CHCl_3}$ = 324 nm ($\varepsilon$<100)
Nach einer Regel von Woodward und Fieser läßt sich die K-Bande substituierter $\alpha,\beta$-ungesättigter Ketone abschätzen. Zum Absorptionswert von 215 nm unsubstituierter $\alpha,\beta$-ungesättigter Ketone müssen für das $\beta$-Methyl und das $\beta$-Ringmethylen jeweils 12 nm zugeschlagen werden, so daß sich das Maximum zu 239 nm abschätzen läßt, was gut mit dem gefundenen Wert übereinstimmt. Das beobachtete Maximum für die R-Bande stimmt ebenfalls befriedigend mit dem erwarteten überein.

Das Maximum des hydrierten Ketons (18) in Methanol liegt bei 283 nm ($\varepsilon$<100). Das ähnlich gebaute Cyclohexanon absorbiert in Hexan bei 285 nm ($\varepsilon$=14).

Mit Brady's Reagenz erhält man aus (17), ebenso wie aus (12a) und (13), das DNPH (19), dessen Maximum im UV-Spektrum in Chloroform bei 364 nm ( $\varepsilon$ = 21000) [+]) bzw. in Methanol bei 367 nm ( $\varepsilon$ = 35000) liegt.
Die DNPH's $\alpha,\beta$-ungesättigter Ketone absorbieren in Alkohol im allgemeinen zwischen 375 und 380 nm, während die Maxima der DNPH's einfacher Ketone bei 362 - 363 nm liegen.

Nach diesen Befunden liegt es nahe anzunehmen, daß die Ring-Doppelbindung nicht in Konjugation zur C=N-Doppelbindung steht. UV-spektroskopische Messungen des DNPH des hydrierten

---

[+]) Aufgrund der Schwerloslichkeit dieses und noch folgender DNPH's sind die Werte der Extinktionskoeffizienten nicht gut reproduzierbar.

Ketons (18) in Methanol ergeben jedoch ein Maximum bei 352,5 nm, was wiederum für ein konjugiertes System in (19) spricht. An NMR-spektroskopischen Untersuchungen wird noch gezeigt werden, daß an diesen Resultaten noch Korrekturen anzubringen sind.

Das NMR-Spektrum des Ketons (17), gemessen in $CDCl_3$ (Pyridin), zeigt die Signale von 4 verschiedenen Sorten von Protonen. Das schwach aufgespaltene Multiplett des olefinischen Protons bei $\tau$ = 3,75 (3,75) liegt bei etwas tieferem Feld als erwartet [10], doch sind Fälle bekannt, wo es eine ähnliche chemische Verschiebung aufweist [48a]. Die Signale der beiden neben der $SO_2$-Gruppe liegenden Methylene erscheinen bei $\tau$ = 6,0 (5,45) bzw. 6,1 (5,65), wobei ersteres dem zur Ketofunktion $\alpha$-ständigen Methylen entspricht. Schließlich beobachtet man noch ein Signal bei $\tau$ = 7,85 (8,05) ppm, das der Methylgruppe zugeordnet wird.

Das NMR-Spektrum von (19) in $DMSO_{d6}$ (die Löslichkeit in anderen Lösungsmitteln ist zu gering) zeigt, abgesehen vom Dinitrophenylhydrazin-Rest, entsprechende Signale bei $\tau$ = 3,6; 5,5; 5,9 und 7,95 im Verhältnis 1:2:2:3. Daneben treten jedoch Signale geringerer Intensität auf, die der nichtkonjugierten Form zugeordnet werden können.

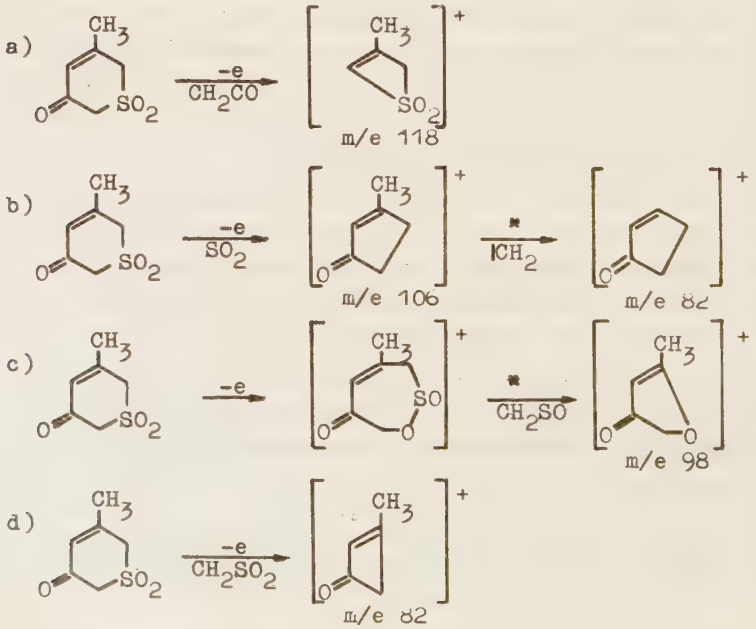
Läßt man die Vorgeschichte von (17) unberücksichtigt und versucht, die aus den IR-, UV- und NMR-Spektren abgeleiteten Bausteine zu einem Molekül zusammenzusetzen, so wird man feststellen, daß nur die diskutierte Struktur von (17) allen geforderten Daten gerecht wird.

Versetzt man eine Lösung von (17) in Pyridin mit einem Tropfen $D_2O$, schüttelt kräftig um und mißt wiederum das NMR-Spektrum, so werden die beiden der $SO_2$-Gruppe benachbarten Methylene zu ungefähr 70 % und das olefinische Proton zu 50 % gegen Deuterium ausgetauscht.

Nach der Hydrierung findet man im NMR-Spektrum in $CDCl_3$ das

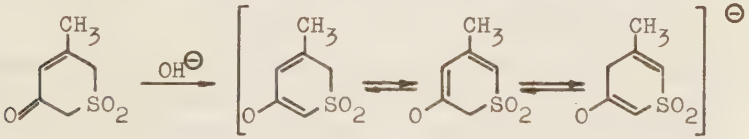
Signal der zwischen der $SO_2$- und Ketofunktion liegenden Methylengruppe unverändert bei $\tau$= 6,0, während das andere α-Sulfonylmethylen um 0,7 ppm nach höherem Feld verschoben erscheint. Durch das Verschwinden der Doppelbindung wandert das Signal der Methylgruppe nach $\tau$= 8,8. Die Kopplungskonstante mit dem benachbarten Ringmethin, dessen Signal in dem breiten Multiplett des restlichen Ringmethylens bei $\tau$= 7,15 bis 7,85 ppm untergeht, beträgt 6,2 Hz.

Beim Elektronenbeschuß von (17) treten neben den Banden der metastabilen Ionen bei 60,4 (160 → 98) und 70,4 (96 → 82) folgende Massenzahlen relativ großer Häufigkeit auf:
m/e 160 (Molekülion), 118, 98, 96, 83, 82 und 64.
Die Spaltung des Ringes kann dabei neben der Carbonylfunktion, wie es für cyclische Ketone bekannt ist, erfolgen, sie kann aber auch neben der $SO_2$-Gruppe eintreten. Daraus leiten sich die folgenden Spaltungsreaktionen ab:



Die Massenzahl 82 kann auf zwei Wegen erreicht werden. Während Weg b sicher beschritten wird, angezeigt durch das metastabile Ion bei 70,4 muß die Sulfenabspaltung, wie sie in d angedeutet ist, nicht unbedingt eintreten.
Für offenkettige Sulfone ist eine analoge Reaktion, wie sie in Weg c zur Ringerweiterung durch Einbau des O-Atoms der Sulfongruppe führt, bekannt [50].

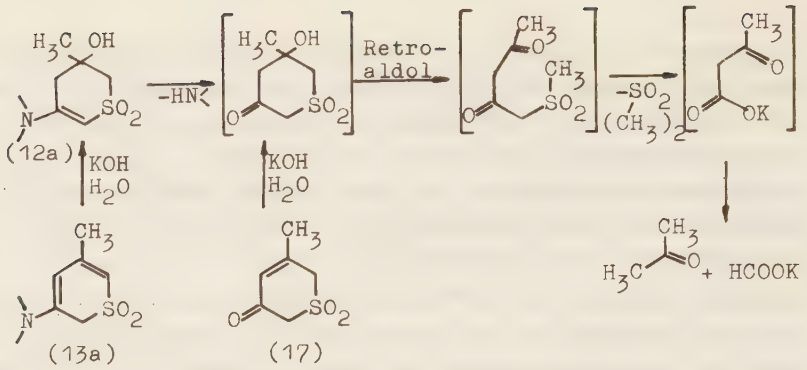
Versetzt man das Keton (17) mit verdünntem Alkali, so tritt eine Gelbfärbung auf, welche allmählich wieder verblaßt. Mißt man das UV-Spektrum einer solchen Probe, so findet man eine Absorption bei 310 nm. Die auftretende Gelbfärbung kann mit einer Enolisierung des Ketons erklärt werden [7]; eine Isolierung des Enols gelang nicht.



farblos gelb

Beim Verschwinden der Gelbfärbung der alkalischen Probe des Ketons wird das Molekül gespalten. Kocht man das Keton, (12a) oder (13) einige Stunden mit halbkonzentriertem Alkali, so wird der Ring an 2 Stellen geöffnet. Die 1. Spaltung entspricht einer Retro-Aldolreaktion, für die 2. Spaltung sind in der Literatur mehrere Beispiele angegeben (s. C.M. Suter, Organic Chemistry of Sulfur). Bei der alkalischen Hydrolyse von (13) ist der 1. Schritt eine nukleophile Addition an das Vinylsulfonsystem. Bei (17) tritt zuerst eine Addition an die C=C-Doppelbindung des α,ß-ungesättigten Ketons ein.

Das Dimethylsulfon wurde durch das IR-Spektrum und durch den Schmp. identifiziert, das Aceton als DNPH nachgewiesen und das Amin durch Geruch und IR-Spektrum bestimmt.

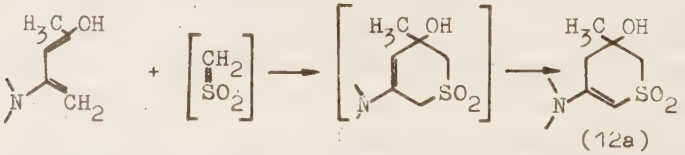



C. Zum Mechanismus der Reaktion

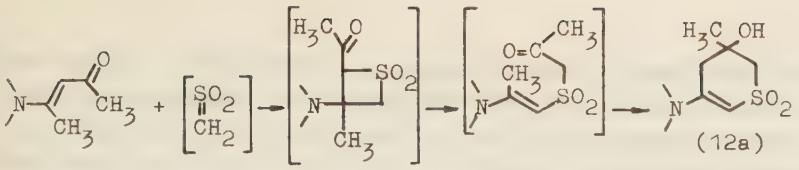
Aufgrund der vorliegenden chemischen und physikalisch-chemischen Untersuchungen können die angegebenen Strukturen für (12a) und (13) als gesichert betrachtet werden.

Es ist bisher aber noch nichts darüber ausgesagt worden, auf welche Weise diese Verbindungen entstanden sind. Es gibt dafür mehrere Möglichkeiten, aber es konnte nicht sicher entschieden werden, welcher Weg wirklich beschritten wird.

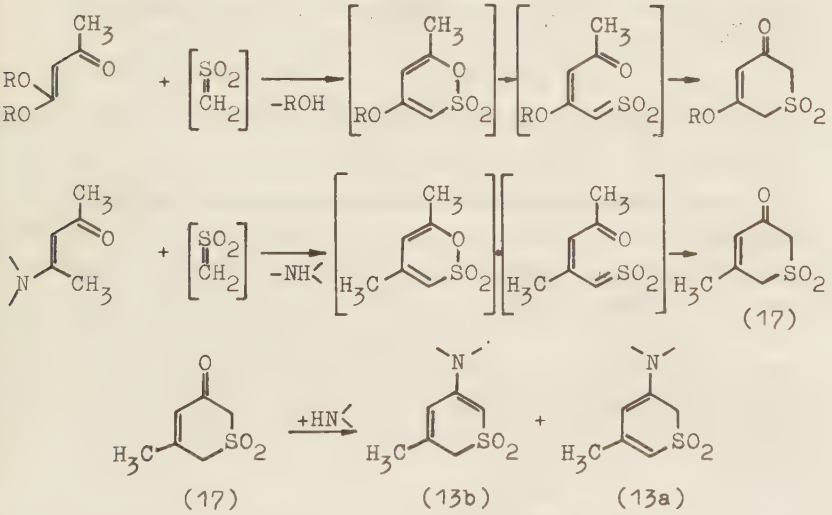
1) Als erste Möglichkeit ist eine Diels-Alder-Reaktion aus einer tautomeren Form heraus denkbar, die in geringer Menge im Gleichgewicht vorhanden sein kann. Daneben sollte auch Reaktion an der Enolgruppe und 4-Ringbildung in 1,2-Stellung erfolgen, was aber nicht beobachtet wird.




2) Analog dem Mechanismus, der von C.F. Huebner et al. [38] bei der Reaktion von 2-Pyrrolidino-penten-(2)-on-(4) mit Acetylendicarbonsäureester zu einem substituierten Phthalsäureester diskutiert wird, ist folgender Mehrstufenprozeß denkbar. Es ist dabei jedoch zu bedenken, daß die Reaktivität der Enaminfunktion in vinylogen Carbonsäureamiden vermindert ist.

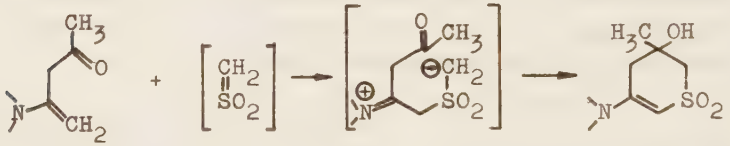



3) Nimmt man als Primärschritt eine Diels-Alder-Synthese an, wie sie von G. Opitz und E. Tempel [75] beschrieben wurde, so könnte die Reaktion nach Eliminierung von Amin über ein konjugiertes Sulfen zu (13) weiterverlaufen, wie es von W.E. Truce et al. [97] für die Umsetzung von Acetylketen-O,O-acetalen mit Sulfen diskutiert wird.




Gegen diesen Mechanismus spricht, daß (13) nicht ohne weiteres wieder in (12a) übergeführt werden kann, welches bei der untersuchten Reaktion offenbar als Primärprodukt entsteht. (13) wurde in THF mit ein paar Tropfen Wasser versetzt und 10 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels konnte das eingesetzte Produkt (13) wieder quantitativ zurückgewonnen werden.

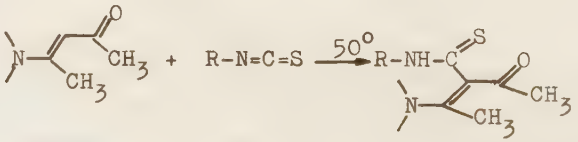
4) Geht man von einer Doppelbindungswanderung im Enaminketon aus, die durch den Deuterierungsversuch wahrscheinlich gemacht werden konnte, so kann man daraus einen plausiblen Reaktionsverlauf ableiten. Das Sulfen greift am elektronenreichen C-Atom an; dabei bildet sich ein Immonium-Zwitterion aus, welches in einer Aldol-Reaktion zum 6-Ring weiterreagiert. Die Doppelbindung wird zum Sulfonyl hin gelegt.



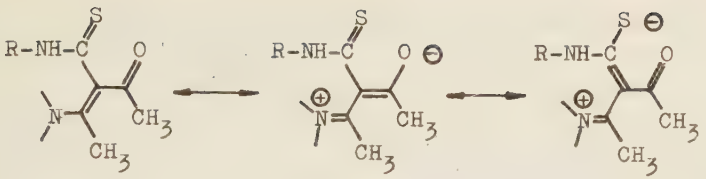
(12a)

Die ebenfalls mögliche 2+2-Cycloaddition (s. G. Opitz und E. Tempel [77]) wird nicht beobachtet.

Um diesen Mechanismus zu untermauern, wurde versucht, die eingesetzten Enaminketone mit Isocyanaten und Thioisocyanaten zur Reaktion zu bringen [40]. Das durch Doppelbindungswanderung entstandene Isomere sollte dabei reaktiver sein als das ursprüngliche. Beim Versuch zur Umsetzung mit Isocyanat wurde nur eine Dimerisierung des Isocyanats beobachtet, während mit Thioisocyanat unter verschärften Bedingungen Reaktion am ß-C-Atom der konjugierten Form eintrat.



Die Strukturaufklärung des erhaltenen Produktes konnte mit demNMR-Spektrum geführt werden. Aus der ungewöhnlichen Lage der beiden Methylgruppen ( $\tau$ = 7,2 für N-C-$CH_3$, $\tau$ = 8,2 für O=C-$CH_3$) und der Lage der zum N-Atom $\alpha$-ständigen Methylene bei $\tau$ = 6,15 ppm kann geschlossen werden, daß in dieser Verbindung eine Resonanz zwischen folgenden Strukturen besteht.



Trotz des partiellen Doppelbindungscharakters der C-N-Bindung sind die Signale der beiden am Stickstoff stehenden Äthylgruppen magnetisch gleichwertig.

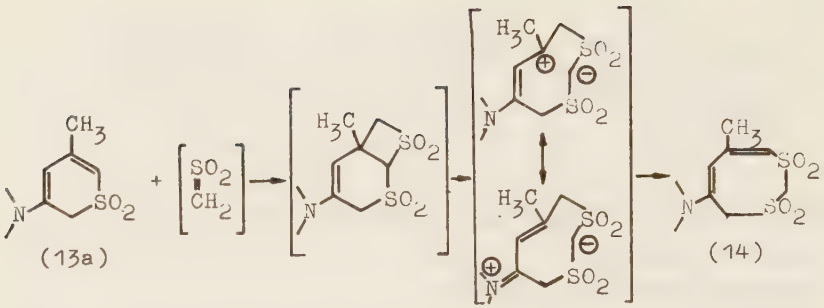
D. Reaktion des Isomerengemisches aus 5-Dialkylamino-3-methylthiacyclohexadien-(2,4)-1,1-dioxid (13a) und 5-Methyl-3-dialkylamino-thiacyclohexadien-(2,4)-1,1-dioxid (13b) mit in situ erzeugtem Sulfen.

Bei der Einwirkung von Mesylchlorid/TÄA auf (13) wird in ca. 60 % Ausbeute ein Molekül Sulfen angelagert.

Das Isomere (13b) ist ebenso wie (12a) nicht zur Reaktion mit Sulfen befähigt, da die bereits erwähnte enaminanaloge Reaktion des hier vorliegenden 2-Amino-diens-(1,3) durch die Sulfonylgruppe verhindert wird.

Obwohl auch das 1-Amino-dien-(1,3) (13a) acyliert ist, ist dennoch ein nukleophiler Angriff in $\delta$-Stellung denkbar, da die Reaktionsfreudigkeit der 1-Amino-diene-(1,3) gegenüber den Enaminen beträchtlich gesteigert ist. Bisher ist über das Verhalten solcher Systeme gegenüber Sulfen nichts bekannt.

Nimmt man als Primärschritt einen Angriff am olefinischen H-Atom in $\alpha$-Stellung zur Sulfongruppe an, so hat das Molekül 3 Möglichkeiten weiterzureagieren. Nach den spektroskopischen Daten sind jedoch 2+4-Cycloaddition und Acylierung unwahrscheinlich, so daß nur 2+2-Cycloaddition in Frage kommt. Die dabei entstehende, beiden Ringen gemeinsame Bindung ist durch die Sulfongruppe und die allylische Doppelbindung besonders gelockert. Durch Öffnung dieser Bindung entsteht ein Zwitterion, welches sich durch Ausbildung einer Dienstruktur stabilisiert.



(13a) (14)

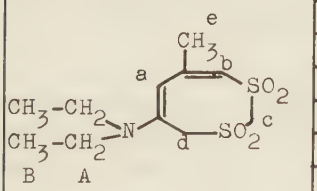
Ähnliche Ringerweiterungen sind bei der Reaktion von cyclischen Enaminen mit Acetylencarbonsäureester [12,39] und mit Keten bekannt.
Das Kalottenmodell zeigt, daß das mesomeriefähige Dien-System im 8-Ring (14) um 45° gegeneinander verdrillt ist. Bei einem solchen Winkel ist die Konjugation noch nicht aufgehoben.

Die Doppelbindungsbanden liegen im IR-Spektrum wie in (13) bei 3040, 1675 und 1545 $cm^{-1}$, wobei jedoch die Intensität der mittleren Bande abgenommen hat. Die isolierte $SO_2$-Gruppe gibt zu Absorptionen bei 1330 und 1135 $cm^{-1}$ Anlaß, während die in Konjugation zum Dien-System Banden bei 1290 und 1085 $cm^{-1}$ aufweist.

Das UV-Spektrum in Methanol zeigt Maxima bei 270 und 226 nm. Die Werte für die Extinktionskoeffizienten liegen unter 1000. Das langwelligere Maximum ist gegenüber (13) um über 50 nm hypsochrom verschoben. Dieser Effekt kann einerseits mit der Ringgröße erklärt werden - konjugierte 8-Ring-Diene absorbieren um ungefähr 30 nm kurzwelliger als die entsprechenden 6-Ringe - andererseits mit der nicht ebenen Lage des mesomeriefähigen Systems.

Das NMR-Spektrum von (14) konnte nur vom Diäthylaminderivat aufgenommen werden, da sich das Pyrrolidinderivat in allen einschlägigen Lösungsmitteln als zu schwerlöslich erwies.

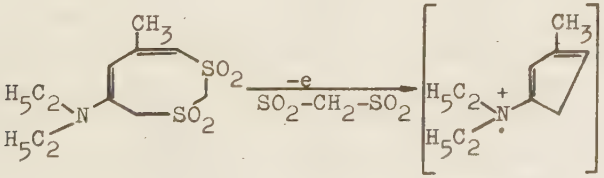
Tabelle 7 enthält die chemischen Verschiebungen von (14) in verschiedenen Lösungsmitteln.



| | $CDCl_3$ | $CD_3CN$ |
|---|---|---|
| a | 4,9 | 5,0 |
| b | 3,85 | 3,8 |
| c | 5,6 | 5,5 |
| d | 5,8 - 6,3 | 5,7 - 6,3 |
| e | 7,8 | 7,9 |
| A | 6,8 | 6,8 |
| B | 8,95 | 8,9 |

Aus der großen Aufspaltung der Signale, welche dem Methylen bei d zugeordnet werden, kann man schließen, daß diese beiden Protonen magnetisch nicht gleichwertig sind. Die Lage des Quartetts der Methylengruppen des Aminteils zeigen wiederum eine vinyloge Sulfonamidstruktur an.

Im Massenspektrum des Diäthylaminderivates von (14) findet man folgende Bruchstücke großer relativer Intensität:
m/e 293 (Molekülion), 151, 150, 136, 123, 122, 110, 109, 108.
Metastabile Ionen treten bei 121,5 und 149,7 auf.
Die erhaltenen Bruchstücke sind ein Hinweis für einen Monocyclus, aus dem durch zweifaches Aufbrechen neben den $SO_2$-Gruppen dasselbe Bruchstück der MZ 150 entsteht wie beim Zerfall von (13) und auch wie dort weiterzerfällt (s.S. 38).



m/e 151

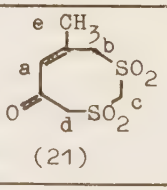
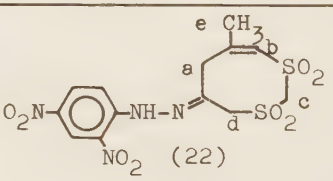
Würde das 2. Molekül Sulfen an (13) zu einem Bicyclus cycloaddiert, so müßte beim Zerfall auch die Massenzahl 215 auftreten, was aber nicht der Fall ist.

Bei der sauren Hydrolyse von (14) konnte wie erwartet sowohl das Keton (21) als auch das entsprechende DNPH (22) isoliert werden. Die wässrige Lösung des Ketons (21) zeigt einen $p_H$-Wert von 4.

Bei der Umsetzung von (21) mit Pyrrolidin in Benzol am Wasserabscheider ist nach einer Std. die theoretische Menge Wasser ausgekreist, und man erhält (14) in guter Ausbeute zurück.

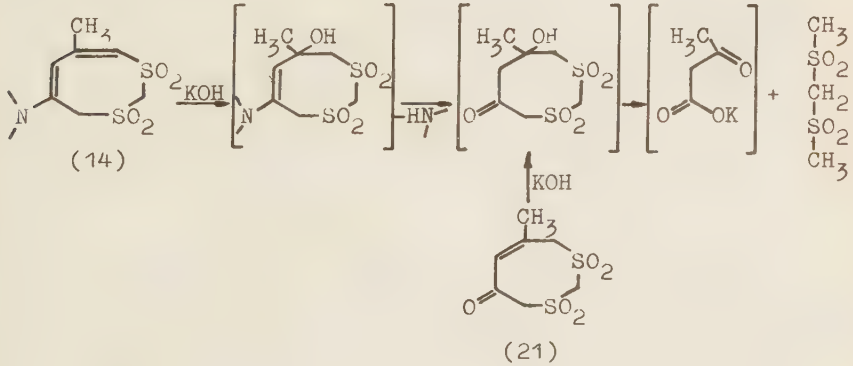
Die Banden im IR-Spektrum von (21) bei 1660 (C=O) und 1630 $cm^{-1}$ (C=C) deuten auf das Vorliegen eines $\alpha,\beta$-ungesättigten Ketons hin. Dies wird durch die Maxima des UV-Spektrums bei 245 nm ( $\varepsilon$ = 5000) und 320 nm ($\varepsilon$ < 100 (Schulter)) bestätigt. Das Maximum des DNPH liegt bei 350 nm ( $\varepsilon$ = 23 000) was andrerseits mit einer isolierten Carbonylfunktion im Einklang steht.

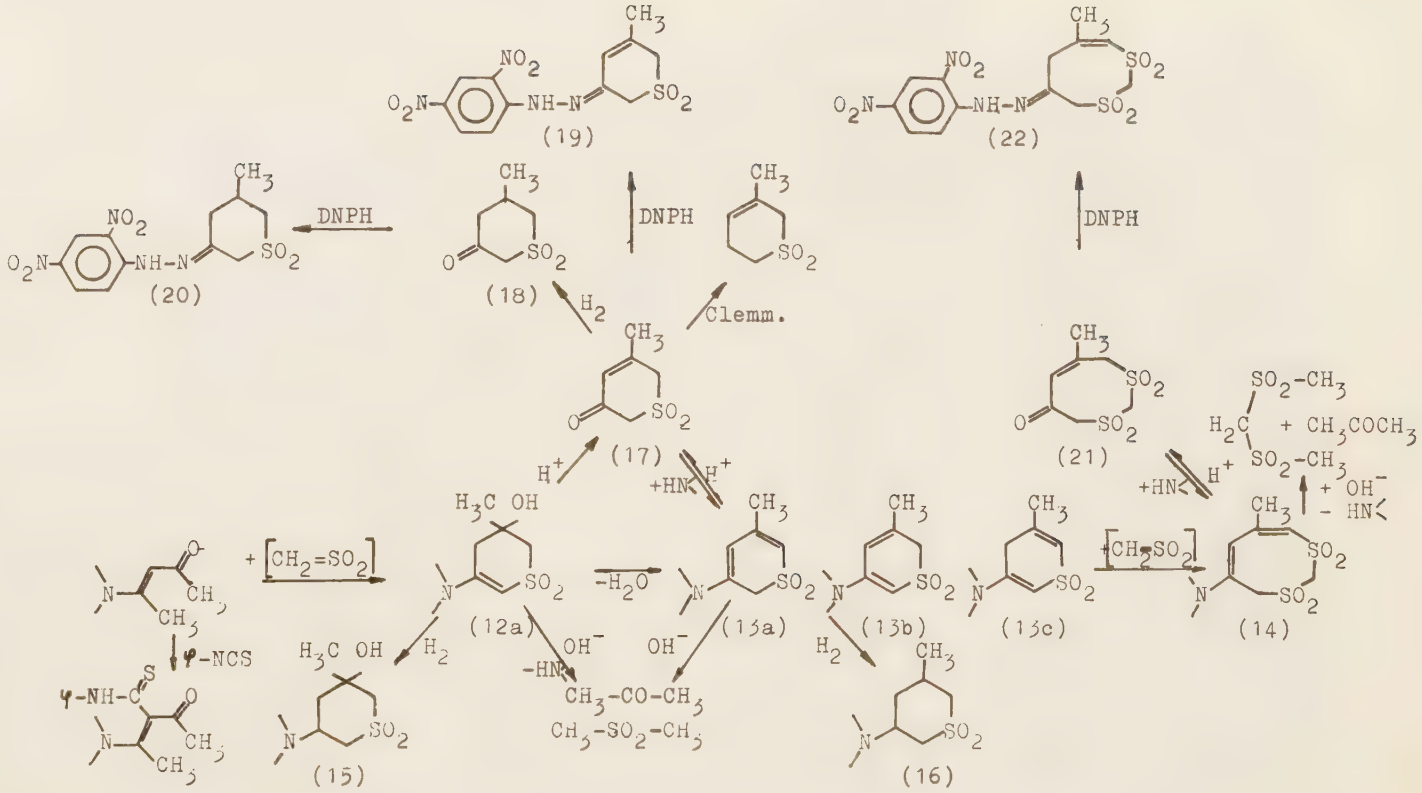
In Tabelle 8 sind die Zuordnungen der Signale des Ketons (21) bzw. des DNPH (22) in $DMSO_{d6}$ getroffen.

| |  (21) |  (22) |
|---|---|---|
| | $\tau$ | $\tau$ |
| a | 3,65 | 5,85 |
| b | 5,2 | 3,6 |
| c | 4,35 | 4,3 |
| d | 5,0 | 5,3 |
| e | 7,9 | 7,8 |

Beim Elektronenbeschuß von (21) erhält man ein Molekülion m/e 238 von relativ geringer Intensität, welches durch Abspaltung von Sulfen in Keton (17) übergeht, das dann wie dieses weiterzerfällt.

Die alkalische Hydrolyse von (14) führt zu Dimesylmethan, Aceton und Amin. Dabei lagert das Vinylsulfon-System im 1. Schritt Wasser an; die Enaminfunktion wird hydrolysiert. Die Ringöffnungsreaktionen verlaufen dann wie bereits bei (17) beschrieben.






Übersicht über die bei der Umsetzung von 2-Dialkylamino-penten-(2)-on-(4) mit Sulfen auftretenden Produkte.

## IV. Zusammenfassung

1. a) Die Reaktion von in situ erzeugtem Sulfen mit den zum größten Teil in der s-trans-Konformation vorliegenden 1-Dialkylamino-butadienen-(1,3) verläuft hauptsächlich in einer doppelten 2+2-Cycloaddition zu 3-Dialkylamino-bi- thietanyl-(2,3') -1,1,1',1'-tetroxid. Daneben entsteht in mäßiger Ausbeute in einer Diels-Alder-Reaktion 5-Dialkylamino-thiacyclohexen-(3)-1,1-dioxid. Erwartungsgemäß erhält man bei Verwendung von Dienaminen mit fixierter s-cis-Konformation neben wenig doppeltem 4-Ring überwiegend das Diels-Alder-Produkt.

   b) 1,4,4-Trisubstituierte 2-Dialkylamino-butadiene-(1,3) addieren Sulfen mit ihrer Enamin-Doppelbindung im Sinne einer 2+2-Cycloaddition.

2. In situ erzeugtes Sulfen reagiert mit 2-Dialkylamino-penten-(2)-on-(4) zu 3-Dialkylamino-5-hydroxy-5-methyl-thiacyclohexen-(2)-1,1-dioxid, welches je nach Aminrest spontan bzw. unter schwach sauren Bedingungen Wasser zu dem Isomerengemisch aus 5-Dialkylamino-3-methyl-thiacyclohexadien-(2,4)-1,1-dioxid und 5-Methyl-3-dialkylamino-thiacyclohexadien-(2,4)-1,1-dioxid abspaltet. Bei den Ansätzen mit Dimethylamino- und Morpholino-penten-(2)-on-(4) erhält man daneben auch etwas Tempel'sches Sulton (2-Dialkylamino-2,4-dimethyl-buten-(3)-ol-(4)-sulfonsäure-(1)).

   Das als Hauptprodukt entstandene 5-Dialkylamino-3-methyl-thiacyclohexadien-(2,4)-1,1-dioxid lagert ein weiteres Molekül Sulfen zu 7-Dialkylamino-5-methyl-8H-1,3-dithiocin-1,1;3,3-bis-dioxid an.

## V. Beschreibung der Versuche.

Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.
Die Titrationen zur Bestimmung der Äquivalentgewichte wurden nach E. Benzing [8] mit 0,1n $HClO_4$ in Eisessig gegen Kristallviolett als Indikator durchgeführt.
Die Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen:

IR-Spektren: Spektralphotometer Perkin-Elmer Modell 21 und Infracord 2-137,
UV-Spektren: Beckmann Spektralphotometer DK 2,
NMR-Spektren: Spektrometer Varian A-60, HR-60 und HA-100,
Massenspektren: AEI MS 9.

Alle Versuche erfolgten in ausgeheizten Apparaturen unter Feuchtigkeitsausschluß in Reinstickstoff und in absoluten Lösungsmitteln.

### 1. Reinigung und Darstellung der Ausgangsprodukte.

Das verwendete Triäthylamin (TÄA) wurde durch Zugabe von α-Naphthylisocyanat von sekundärem Amin befreit und über Natriumdraht aufbewahrt.
Das Diäthylamino-, Piperidino- und Morpholino-butadien-(1,3) wurden nach W. Merz [55] dargestellt. Das Dimethylamino- und Pyrrolidino-butadien-(1,3) wurden auf ähnliche Weise erhalten:

Darstellung von 1-Dimethylamino-butadien-(1,3) [2].

In einen 1l-Autoklaven wurden zu einer gut gekühlten Mischung von 70,1 g (1 Mol) Crotonaldehyd, 60 g geglühtem $K_2CO_3$ und 100 ml absolutem Benzol 100 g (2,2 Mol) auf -50°gekühltes Dimethylamin gegeben. Der Autoklav wurde 12 Std. bei Zimmertemperatur geschüttelt. Danach wurde filtriert, das Benzol abgezogen und nach Zugabe von 0,5 g o-Phenanthrenchinon unter vermindertem Druck fraktioniert. Die Rektifikation lieferte 50 g (31 % d.Th.) fast farbloses Öl vom Sdp.$_{12}$ 45°, $n_D^{20}$ = 1,5195.
IR-Spektrum (als Film): 1640 $cm^{-1}$ (Dien-Bande), 927 und 997 $cm^{-1}$ (Vinyl-Banden);

UV-Spektrum (in Hexan): c = 1,66 · $10^{-5}$ Mol/l; $\lambda_{max}$ = 272 nm ($\varepsilon$ = 25 900);
NMR-Spektrum (in $CCl_4$): $\tau$ = 3,5 - 4,25 (m, olefinische Protonen in $\alpha$- und $\gamma$-Stellung), 4,85 - 5,7 (m, olefinische Protonen in $\beta$- und $\delta$-Stellung), 7,35 (s, $N(CH_3)_2$).
$C_6H_{11}N$ (97,16) Äquiv.-Gew. Ber. 97,16 Gef. 97,5

Darstellung von 1-Pyrrolidino-butadien-(1,3).

In Analogie zu einer Vorschrift von S. Hünig und H. Kahanek [41] wurden 52,2 g (0,75 Mol) Crotonaldehyd in 80 ml Benzol mit 114 g (1,6 Mol) Pyrrolidin und 40 g geglühtem $K_2CO_3$ umgesetzt. Die Zersetzungsdestillation mit o-Phenanthrenchinon und Rektifikation lieferte 30 g (33 % d.Th.) hellgelbes Öl vom Sdp.$_{10}$ 77° $n_D^{22}$ = 1,5705.
IR-Spektrum (als Film): 1640 $cm^{-1}$ (Dien-Bande), 919 und 929 $cm^{-1}$ (Vinyl-Banden);
UV-Spektrum (in Hexan): c = 3,4 · $10^{-5}$ Mol/l; $\lambda_{max}$ = 279 nm ($\varepsilon$ = 19 100);
NMR-Spektrum (in $CCl_4$): $\tau$ = 3,45 - 4,25 (m, olefinische Protonen in $\alpha$- und $\gamma$-Stellung), 4,9 - 5,8 (m, olefinische Protonen in $\beta$- und $\delta$-Stellung), 6,45 - 7,5 (m, $N(CH_2)_2$), 7,7 - 8,5 (m, $(CH_2)_2$).
$C_8H_{13}N$ (123,19) Äquiv.-Gew. Ber. 123,19 Gef. 123,3

2,3-Dihydro-N,N-dimethylanilin wurde durch Reduktion von Dimethylanilin mit Natrium in flüssigem Ammoniak erhalten.

3-Morpholino-5-methyl-heptadien-(2,4) [33,34] bildete sich beim Erhitzen von Butanon-(2)-diäthylacetal mit Morpholin.

2-Dialkylamino-penten-(2)-on-(4) [3,17,51] wurde durch Erhitzen von sekundären Aminen mit Acetylaceton gewonnen.

Die eingesetzten Dienamine und vinylogen Carbonsäureamide wurden vor ihrer Verwendung jeweils frisch destilliert.

2. Umsetzung der 1-Dialkylamino-butadiene-(1,3) mit Methansulfochlorid in Gegenwart von Triäthylamin.

Da die Arbeitsweise in allen Fällen gleichartig war, werden die Umsetzungen nur in einem Fall ausführlich beschrieben.

1-Piperidino-butadien-(1,3) + Sulfen.

a) in Benzol

Die Lösung von 10,0 g (0,073 Mol) 1-Piperidino-butadien-(1,3) und 18,0 g (0,18 Mol) Triäthylamin wurde unter Rühren, Stickstoff und Feuchtigkeitsausschluß bei 15° innerhalb 1Std. mit der Lösung von 16,7 g (0,146 Mol) Mesylchlorid versetzt. Nach einstündigem Nachrühren wurde filtriert und mehrfach mit Benzol gewaschen. Der getrocknete Niederschlag wog 31,7 g. Nach dem Aufschlämmen in Wasser blieben 6,3 g hellgelbes 3-Piperidino-bi-[thietanyl-(2,3')]-1,1,1',1'-tetroxid (7) vom Schmp. 149 - 151° (aus Petroläther 90 - 125°) zurück.

IR-Spektrum (in KBr): 1330, 1310 $cm^{-1}$ (st., $SO_2$ asym.), 1135 $cm^{-1}$ (st., $SO_2$ sym.);
NMR-Spektrum (in $CDCl_3$): $\tau$ = 5,4 (m, $SO_2$-CH), 5,6 - 6,1 (m, $SO_2$-$CH_2$), 6,7 7,1 (m, CH-N, CH-4-Ring), 7,6 (m, $N(CH_2)_2$), 8,5 (m, $(CH_2)_3$).

Analyse: $C_{11}H_{19}NO_4S_2$ (293,34)

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ber. | C | 45,04 | H | 6,48 | N | 4,77 | O | 21,82 | S 21,86 |
| | | 44,78 | | 6,48 | | 4,71 | | 21,80 | 22,02 |

Die vereinigten Filtrate hinterließen nach dem Eindampfen 10,6 g eines dunkelbraunen Öles, das mit Kristallen durchsetzt war. Dieses wurde nach dem Ansäuren mit halbkonz. HCl ausgeäthert, die wässrige Phase mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Benzol ausgeschüttelt. Der braune Benzolextrakt hinterließ nach dem Trocknen mit $K_2CO_3$ und Eindampfen 7,5 g eines mit Kristallen durchsetzten Öls. Der Rückstand wurde längere Zeit mit Äther behandelt. Dabei blieben 5,0 g 3-Piperidino-bi-[thietanyl-(2,3')]-1,1,1',1'-tetroxid (7) zurück (Gesamtausbeute 11,5 g = 48 % d.Th.).

Nach dem Abziehen des Äthers erhielt man aus dem Filtrat 2,5 g 5-Piperidino-thiacyclohexen-(3)-1,1-dioxid (5) (10 % d.Th.), das nach dem Umkristallisieren aus Petroläther 60-80° farblose Nadeln vom Schmp. 110 - 113° ergab.

IR-Spektrum (in KBr): 1650 $cm^{-1}$ (schw. C=C), 700 $cm^{-1}$ (m., HC=CH), 1310, 1270 $cm^{-1}$ (st. $SO_2$ asym.), 1120 $cm^{-1}$ (st. $SO_2$ sym.);
NMR-Spektrum (in $CDCl_3$): $\tau$ = 4,3 (m, CH=CH), 6,0 - 6,4 (m, N-CH), 6,5 (m, $SO_2$-$CH_2$-C=), 6,9 (m, $SO_2$-$CH_2$), 7,6 (m, $N(CH_2)_2$), 8,6 (m, $(CH_2)_3$).

Analyse: $C_{10}H_{17}NO_2S$ (215,3)

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Ber. | C 55,79 | H 7,96 | N 6,51 | O 14,86 | S 14,89 |
| Gef. | 55,66 | 7,89 | 6,52 | 14,82 | 14,86 |

b) in Tetrahydrofuran

Zu 11,0 g (0,08 Mol) 1-Piperidino-butadien-(1,3) und 18,4 g (0,18 Mol) Triäthylamin in 100 ml THF wurden bei -20° innerhalb 1 Std. 18,4 g (0,16 Mol) Mesylchlorid zugetropft. Dabei fiel ein hellgelber Niederschlag aus. Beim Auftauen auf Zimmertemperatur färbte sich das Reaktionsgemisch hellbraun. Nach dem Filtrieren, Waschen und Trocknen blieben 28,5 g Rückstand, aus welchem nach dem Aufschlämmen mit Wasser 4,0 g doppelter 4-Ring (7) gewonnen wurde. Aus dem Filtrat erhielt man nach dem Abziehen des Lösungsmittels 17,0 g gelbe Kristalle. Im Ätherunlöslichen sind weitere 13,5 g 3-Piperidino-bi-[thietanyl-(2,3')] -1,1,1',1'-tetroxid (7) (Gesamtausbeute 17,5 g ≙ 76 % d.Th.)

1-Diäthylamino-butadien-(1,3) + Sulfen.

a) in Benzol

Analog wurden zu 9,4 g (0,08 Mol) 1-Diäthylamino-butadien-(1,3), und 20,0 g (0,2 Mol) Triäthylamin bei 15° innerhalb 1 Std. 18,3 g (0,16 Mol) Mesylchlorid getropft.

Aus 37,2 g Rückstand erhielt man nach Hydrolyse 7,5 g 3-Diäthylamino-bi-[thietanyl- (2,3')] -1,1,1',1'-tetroxid (7) vom Schmp. 139-141° (aus Petroläther 90-125°).

IR-Spektrum (in KBr): 1320, 1310 $cm^{-1}$ (st., $SO_2$ asym.) 1140 $cm^{-1}$ (st., $SO_2$ sym.)
NMR-Spektrum (in $CDCl_3$/Pyridin): $\tau$ = 5,5/5,0 (qua, $SO_2$-CH), 5,6 - 6,1/5,35 - 5,9 (m,$SO_2$-$CH_2$), 6,4 - 7,1/6,15 - 6,85 (m, CH-N, CH-4-Ring), 6,9 - 8,0/7,0 - 7,9, (m, $(CH_2)_2N$, AB-Teil eines $ABX_3$-Systems), 8,95/9,05 (t, $(CH_3)_2$)

Massenspektrum: m/e 281 (Molekülion), 266, 203, 163, 162, 146, 125, 124, 114, 99, 71
Metastabile Ionen: $m^+$ = 251,9; 86,0
Analyse: $C_{10}H_{19}NO_4S_2$ (281,40)

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Ber. | C 42,69 | H 6,80 | N 4,98 | O 22,74 | S 22,79 |
| Gef. | 42,52 | 6,83 | 5,00 | 22,88 | 23,04 |

Aus dem Filtrat blieb 10,4 g dunkelbraunes Öl zurück, aus dem nach dem sauer/basischen Trennungsgang und Behandeln mit Äther 6,0 g doppelter 4-Ring (7) (Gesamtausbeute: 13,5 g ≙ 60 % d.Th.) gewonnen wurde.

Aus dem Ätherlöslichen erhielt man 4,5 g (18 % d.Th.) 5-Diäthylamino-thiacyclohexen-(3)-1,1-dioxid (5) vom Schmp. 80-82° (aus Petroläther 60-80°)

IR-Spektrum (in KBr): 1655 $cm^{-1}$ (schw., C=C), 700 $cm^{-1}$ (m., CH=CH, cis), 1320, 1275 $cm^{-1}$ (st., $SO_2$ asym.), 1125 $cm^{-1}$ (st., $SO_2$ sym.)

NMR-Spektrum (in $CDCl_3$): $\tau$ = 3,9 - 4,45 (m, HC=CH), 5,7 - 6,15 (m, N-CH), 6,25 - 6,55 (m, $SO_2$-$CH_2$-C=), 6,75 - 7,2 (m, $SO_2$-$CH_2$), 7,15 - 7,95 (m, $(CH_2)_2N$, AB-Teil eines $ABX_3$-Systems), 8,9 (t,$(CH_3)_2$ )

Massenspektrum: m/e 203 (Molekülion), 188, 138, 125, 110, 67, 58
Metastabiles Ion $m^+$ = 96,5

Analyse: $C_9H_{17}NO_2S$ (203,32)

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ber. | C | 53,17 | H | 8,43 | N | 6,89 | O 15,74 | S 15,77 |
| Gef. | | 53,13 | | 8,38 | | 6,84 | 15,87 | 16,04 |

b) in THF

Zu 9,4 g (0,08 Mol) 1-Diäthylamino-butadien-(1,3) und 20,0 g (0,2 Mol) Triäthylamin wurden innerhalb 1 Std. bei - 20° 18,3 g (0,16 Mol) Mesylchlorid getropft. Nach einstündigem Nachrühren wurden 13,0 g TÄA-HCl abfiltriert. Aus dem Filtrat wurden 16,0 g (80 % d.Th.) ätherunlösliches 3-Diäthylamino-bi-[thietanyl-(2,3')] -1,1,1',1'-tetroxid (7) und 1,5 g (10 % d.Th.) ätherlösliches 5-Diäthylamino-thiacyclohexen-(3)-1,1-dioxid (5) isoliert.

1-Morpholino-butadien-(1,3) + Sulfen.

a) in Benzol

Zu 5,6 g (0,04 Mol) 1-Morpholino-butadien-(1,3) und 10,0 g (0,1 Mol) TÄA wurden innerhalb 1 Std. bei 15° 9,2 g (0,08 Mol) Mesylchlorid getropft. Aus dem Rückstand erhielt man 2,0 g (20 % d.Th.) 3-Morpholino-bi-[thietanyl-(2,3')] -1,1,1',1'-tetroxid (7) vom Schmp. 181-182° (über eine Säule mit bas. $Al_2O_3$ und Aceton).

IR-Spektrum (in KBr): 1320, 1310 $cm^{-1}$ (st., $SO_2$ asym.), 1135, 1115 $cm^{-1}$ (st., $SO_2$ sym.,R-O-R)

NMR-Spektrum (in Pyridin): $\tau$ = 4,9 (qua, $SO_2$-CH), 5,3 - 5,8 (m, $SO_2$-$CH_2$), 6,2 - 6,45 (m, $O(CH_2)_2$), 6,. - 6,95 (m, CH-N, CH-4-Ring; teilweise überdeckt durch die Signale von $O(CH_2)_2$), 7,3 - 7,6 (m, $N(CH_2)_2$)

Analyse: $C_{10}H_{17}NO_5S_2$ (295,24)

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ber. | C | 40,68 | H | 5,80 | N | 4,74 | O 27,09 | S 21,70 |
| Gef. | | 40,42 | | 5,84 | | 4,57 | 27,17 | 21,83 |

Das Filtrat enthielt 0,7 g (7 % d.Th.) ätherunlösliches 5-Morpholino-thiacyclohexen-(3)-1,1-dioxid (5) vom Schmp. 157-158° (aus Petroläther 90-125°).

IR-Spektrum (in KBr): 1640 $cm^{-1}$ (schw., C=C), 695 $cm^{-1}$ (m, CH=CH, cis), 1310, 1270 $cm^{-1}$ (st., $SO_2$ asym.), 1110 $cm^{-1}$ (st., $SO_2$ sym.)

NMR-Spektrum (in $CDCl_3$): $\tau$ = 3,9 - 4,2 (m, CH=CH), 5,6 - 6,0 (m, N-CH), 6,0 - 6,5 (m, $SO_2$-$CH_2$-C=, O$(CH_2)_2$), 6,. - 7,2 (m, $SO_2$-$CH_2$), 7,3 - 7,5 (m, N$(CH_2)_2$)

Analyse: $C_9H_{15}NO_3S$ (217,3)

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Ber. | C 49,76 | H 6,96 | N 6,45 | O 22,10 | S 14,73 |
| Gef. | 49,54 | 7,07 | 6,21 | 22,17 | 14,84 |

b) in THF

Zu 5,6 g (0,04 Mol) 1-Morpholino-butadien-(1,3) und 10,0 g (0,1 Mol) TÄA wurden innerhalb 1 Std. bei -20° 9,2 g (0,08 Mol) Mesylchlorid getropft. Aus 18,5 g Rückstand wurden 3,5 g 3-Morpholino-bi-[thietanyl-(2,3')]-1,1,1',1'-tetroxid (7) gewonnen. Aus dem Filtrat erhielt man weitere 4,5 g (zus. 8,0 g $\hat{=}$ 67 % d.Th.) doppelten 4-Ring (7) und 0,7 g 5-Morpholino-thiacyclohexen-(3)-1,1-dioxid (5) (8 % d.Th.).

1-Dimethylamino-butadien-(1,3) + Sulfen.

a) in Benzol

Zu 4,9 g (0,05 Mol) 1-Dimethylamino-butadien-(1,3) und 12,0 g (0,12 Mol) TÄA wurden innerhalb 1 Std. bei 15° 11,4 g (0,1 Mol) Mesylchlorid getropft. Aus 23,0 g Rückstand bleiben nach dem Behandeln mit Wasser 2,0 g (17 % d.Th.) doppelter 4-Ring (7) zurück. Aus dem Filtrat konnten weitere 0,5 g (insges. 23 % d.Th.) 3-Dimethylamino-bi-[thietanyl-(2,3')]-1,1,1',1'-tetroxid (7) vom Schmp. 149-150° (aus Petroläther 90-125°) isoliert werden.

IR-Spektrum (in KBr): 1325, 1310 $cm^{-1}$ (st., $SO_2$asym.), 1135 $cm^{-1}$ (st., $SO_2$ sym.)

Analyse: $C_8H_{15}NO_4S_2$ (253,2)
Ber. C 37,94 H 5,97 N 5,53 O 25,26 S 25,29
Gef. 37,98 6,02 5,35 24,94 25,00

Aus dem Ätherlöslichen kristallisierten 0,5 g (6 % d.Th.) 5-Dimethylamino-thiacyclohexen-(3)-1,1-dioxid (5) vom Schmp. 97-98° (aus Petroläther 60-80°).

IR-Spektrum (in KBr): 1640 $cm^{-1}$ (schw., C=C), 695 $cm^{-1}$ (m., CH=CH cis), 1325 $cm^{-1}$ (st., $SO_2$ asym.), 1135 $cm^{-1}$ (st., $SO_2$ sym.)

NMR-Spektrum (in $CDCl_3$): $\tau$ = 4,05 - 4,25 (m, CH=CH), 5,8 - 6,25 (m, N-CH), 6,25 - 6,5 (m, $SO_2$-$CH_2$-C=), 6,7 - 7,1 (m, $SO_2$-$CH_2$), 7,68 (s, $N(CH_3)_2$)

Analyse: $C_7H_{13}NO_2S$ (175,2)
Ber. S 18,27 Gef. S 17,93

b) in THF

Zu 4,9 g (0,05 Mol) 1-Dimethylamino-butadien-(1,3) und 12,0 g (0,12 Mol) TÄA wurden innerhalb einer Std. bei 15° 9,2 g (0,08 Mol) Mesylchlorid getropft. Aus 21,0 g Rückstand erhielt man 1,3 g wasserunlöslichen doppelten 4-Ring (7); aus dem Filtrat wurden weitere 4,5 g (insges. 5,8 g ≙ 46 % d.Th.) 3-Dimethylamino- bi-[thietanyl-(2,3')] - 1,1,1',1'-tetroxid (7) gewonnen. (Im ätherlöslichen Anteil des Filtrats wurde kein 6-Ring gefunden).

1-Pyrrolidino-butadien-(1,3) + Sulfen.

a) in Benzol

Zu 4,9 g (0,04 Mol) 1-Pyrrolidino-butadien-(1,3) und 10,0 g (0,1 Mol) TÄA wurden innerhalb 1 Std. bei 15° 9,2 g (0,08 Mol) Mesylchlorid getropft. Von 18,5 g Rückstand erwiesen sich 3,5 g als doppelter 4-Ring (7). Aus dem Filtrat erhielt man weitere 2,1 g (insges. 5,6 g ≙ 52 % d.Th.) 3-Pyrrolidino-bi-[thietanyl-(2,3')] -1,1,1',1'-tetroxid (7) vom Schmp. 152° (aus Petroläther 90-125°).

IR-Spektrum (in KBr): 1325 $cm^{-1}$ (st., $SO_2$ asym.), 1140 $cm^{-1}$ (st., $SO_2$ sym.)

NMR-Spektrum (in Pyridin): $\tau$ = 5,0 (qua, $SO_2$-CH), 5,3 - 5,8 (m, $SO_2$-$CH_2$), 6,25 - 6,95 (m, CH-N, CH-Ring), 7,3 - 7,4 (m, $N(CH_2)_2$), 8,15 - 8,5 (m, $(CH_2)_2$)

Massenspektrum: m/e 279 (Molekülion), 201, 161, 160, 146, 123, 122, 112, 97, 84, 70, 64.

Analyse: $C_{10}H_{17}NO_4S_2$ (279,3)

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Ber. | C 43,01 | H 6,14 | N 5,02 | O 22,90 | S 22,93 |
| gef. | 42,50 | 6,14 | 4,71 | 22,65 | 22,46 |

Im Ätherlöslichen des Filtrats wurden 1,5 g (18 % d.Th.) 5-Pyrrolidino-thiacyclohexen-(3)-1,1-dioxid (5) vom Schmp. 99° (subl.) gefunden.

IR-Spektrum (in KBr): 1645 $cm^{-1}$ (schw., C=C), 710 $cm^{-1}$ (m., CH=CH cis), 1315, 1290 $cm^{-1}$ (st., $SO_2$ asym.), 1130 $cm^{-1}$ (st., $SO_2$ sym.)

NMR-Spektrum (in $CDCl_3$): $\tau$ = 3,8 - 4,4 (m, CH=CH), 5,75 - 6,2 (m, N-CH), 6,2 - 6,5 (m, $SO_2$-$CH_2$-C=), 6,6 - 7,0 (m, $SO_2$-$CH_2$), 7,1 - 7,45 ($N(CH_2)_2$), 7,9 - 8,35 ($(CH_2)_2$)

Massenspektrum: m/e 201 (Molekülion), 136, 123, 108, 95, 70. Metastabiles Ion $m^+$ = 94,5

Analyse: $C_9H_{15}NO_2S$ (201,29)

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Ber. | C 53,70 | H 7,51 | N 6,96 | O 15,90 | S 15,92 |
| Gef. | 53,46 | 7,62 | 6,97 | 15,61 | 15,58 |

b) in THF:

Zu 4,9 g (0,04 Mol) 1-Pyrrolidino-butadien-(1,3) und 10,0 g (0,1 Mol) TÄA wurden innerhalb 1 Std. bei - 20° 9,2 g (0,08 Mol) Mesylchlorid getropft. Aus 17,5 g Rückstand konnten 4,0 g wasserunlöslicher doppelter 4-Ring (7) isoliert werden. Im Filtrat waren weitere 3,0 g (insges. 7,0 g ≙ 63 % d.Th.) 3-Pyrrolidino- bi-[thietanyl-(2,3')] - 1,1,1',1'-tetroxid (7).

3. Umsetzung von 1-Pyrrolidino-butadien-(1,3) mit Schwefeldioxid und Diazomethan.

Zu 6,15 g (0,05 Mol) Dienamin und 6,4 g (0,1 Mol) $SO_2$ in 100 ml Äther wurde bei -20° innerhalb 1 Std. die Lösung von 4,2 g (0,1 Mol) Diazomethan in 170 ml Äther getropft. (Die Gehaltsbestimmung der Diazomethan-Lösung wurde durch Zurücktitrieren überschüssiger Benzoesäure mit n/20 NaOH gegen Phenolphthalein durchgeführt.) Dabei wurde das Reaktionsgemisch allmählich braun und schmierig. Nach dem Auftauen auf Zimmertemperatur und Verjagen des Äthers blieb ein öliger Rückstand, aus welchem nach mehrmaligem Digerieren mit Äther 100 mg (0,7 % d.Th.) 3-Pyrrolidino-bi-[thietanyl-(2,3')] -1,1,1',1'-tetroxid (7) isoliert werden konnten.
Die Identität mit einer Probe aus Dienamin + Mesylchlorid/TÄA wurde durch Vergleich der IR-Spektren und den Misch-Schmp. bewiesen.

4. Versuch zur Umsetzung von 3-Diäthylamino-thiacyclohexen-(3)-1,1-dioxid mit Mesylchlorid in Gegenwart von Triäthylamin.

Die benzolische Lösung von 1,0 g (0,005 Mol) 3-Diäthylamino-thiacyclohexen-(3)-1,1-dioxid und 1,0 g (0,01 Mol) TÄA wurde langsam mit der benzolischen Lösung von 0,55 g (0,005 Mol) Mesylchlorid versetzt. Nach einstündigem Nachrühren wurde eingeengt. Zurück blieb 1,0 g hellgelbes Ausgangssulfon. Misch-Schmp. 80°.

5. Versuch zur Umsetzung von Diäthyl-allyl-amin mit Mesylchlorid in Gegenwart von Triäthylamin.

Zu der benzolischen Lösung von 19,0 g (0,17 Mol) Diäthyl-allyl-amin und 20,0 g (0,2 Mol) TÄA wurde bei 10-15° langsam die benzolische Lösung von 19,5 g (0,17 Mol) Mesylchlorid zugetropft. Während des Zutropfens wurde das Auf-

treten einer Schmiere beobachtet. Nach dem Filtrieren und Eindampfen blieb quantitativ nicht umgesetztes Diäthyl-allyl-amin zurück.

6. Hydrierung von 5-Diäthylamino-thiacyclohexen-(3)-1,1-dioxid.

356,6 mg (0,0017 Mol) ungesättigtes Sulfon wurden in 30 ml abs. Methanol gelöst in eine Substanzbirne gebracht. Der Inhalt der Schüttelente von 200 ml abs. Methanol und einigen Spatelspitzen Pd auf Tierkohle wurde 2 Std. vorhydriert und dann mit der Füllung der Substanzbirne gut vermischt. Nach 6 Std. kam die Aufnahme von $H_2$ zum Stillstand. 44 ml $H_2$ waren aufgenommen worden, was auf Normalbedingungen umgerechnet einem Verbrauch von 42 ml $H_2$ entspricht. Für die eingesetzte Menge ist bei Aufnahme von 1 Äuivalent $H_2$ ein theoretischer Verbrauch von 39,2 ml $H_2$ zu erwarten.
Nach Abfiltrieren des Katalysators und Abziehen des Lösungsmittels erhielt man nach längerem Stehenlassen kristallines 3-Diäthylamino-thiacyclohexan-1,1-dioxid vom Schmp. 50-53° (aus Petroläther 60-80°).

IR-Spektrum (in KBr): 1320, 1270 $cm^{-1}$ (st., $SO_2$ asym.), 1125 $cm^{-1}$ (st., $SO_2$ sym.)

NMR-Spektrum (in $CDCl_3$): $\tau$ = 6,5 - 7,1 (m, N-CH), 7,0 - 7,5 (m, $CH_2$-$SO_2$), $\tau$ = 7,5 (m, $N(CH_2)_2$, AB-Teil eines $ABX_3$-Systems), 7,7 - 8,6 (m, $CH_2$-$CH_2$-6-Ring), 8,9 (t, $(CH_3)_2$ im Aminteil)

7. Versuch zur Umsetzung von 1-Pyrrolidino-2-äthyl-hexadien-(1,3) mit Mesylchlorid in Gegenwart von Triäthylamin.

Zu 8,95 g (0,05 Mol) Dienamin und 12,5 g (0,125 Mol) TÄA in 100 ml Benzol wurden 11,5 g (0,1 Mol) Mesylchlorid innerhalb 1 Std. getropft, wobei sich die Lösung allmählich dunkel färbte. Nach einstündigem Nachrühren und Filtration erhielt man 17,5 g wasserlöslichen Rückstand, welcher nach dem

IR-Spektrum in der Hauptsache aus TÄA-HCl bestand.
Aus dem dunklen Öl, das nach dem Abziehen des Lösungsmittels zurückblieb, konnten keine kristallinen Produkte gewonnen werden.

8. Umsetzung von 2,3-Dihydro-N,N-dimethylanilin mit Mesylchlorid in Gegenwart von Triäthylamin.

Zu 6,2 g (0,05 Mol) Dienamin und 7,0 g (0,07 Mol) TÄA in 75 ml Benzol wurden innerhalb 1 Std. bei Raumtemperatur 5,72 g (0,05 Mol) Mesylchlorid getropft, wobei sich das Reaktionsgemisch langsam rotbraun färbte. Nach einstündigem Nachrühren erhielt man durch Absaugen 7,5 g hellgelbes fast reines TÄA-HCl (theoretische Menge 6,8 g).
Nach dem Abziehen des Lösungsmittels kristallisierten nach mehrtägigem Stehen im Kühlschrank aus dem Rückstand 1,5 g (15 % d.Th.) 1-Dimethylamino-5-thia-bicyclo-[2.2.2]-octen-(2)-5,5-dioxid (9) vom Schmp. 125-126° (aus Petroläther 60 - 80°).

IR-Spektrum (in KBr): 3040 $cm^{-1}$ (schw., =C-H), 1630 $cm^{-1}$ (schw., C=C), 700 $cm^{-1}$ (m., HC=CH cis), 1280, 1265 $cm^{-1}$ (st., $SO_2$ asym.), 1130 $cm^{-1}$ (st., $SO_2$ sym.)

NMR-Spektrum (in $CDCl_3$): $\tau$ = 3,55 (d, J = 4,2 Hz, CH=CH), 6,3 (m, $SO_2$-CH), 7,0 (m schlecht aufgelöst, $CH_2$-$SO_2$), 7,65 (s, $N(CH_3)_2$), 7,3 - 8,4 (m, $CH_2$-$CH_2$).

Massenspektrum: m/e 201 (Molekülion), 173, 123, 122, 108, 94. Metastabile Ionen: $m^+$ = 121,5; 94,9; 81,1

Analyse: $C_9H_{15}NO_2S$ (201,2)

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ber. | C | 53,72 | H | 7,51 | N | 6,96 | O | 15,90 | S 15,92 |
| Gef. | | 53,75 | | 7,53 | | 6,72 | | 16,40 | 15,82 |

Nach langem Stehen kristallisierten aus der Mutterlauge ~ 100 mg Substanz ( < 1% d.Th.) vom Schmp. 163° (aus Isopropanol), die sich als 1-Dimethylamino-5,9-dithia-tricyclo-[6.2.0.$0^{4,7}$]-decan-5,5;9,9-bis-dioxid (10) erwies.

IR-Spektrum (in KBr): 1310 $cm^{-1}$ (st., $SO_2$ asym.), 1140 $cm^{-1}$ (st., $SO_2$ sym.)

NMR-Spektrum (in $CDCl_3$): $\tau$ = 5,15 - 5,7 (m, $CH-SO_2$), 5,5 - 6,3 (m, $CH_2 - SO_2$), 6,5 - 6,9 (m, CH-4-Ring), 7,62 (s, $N(CH_3)_2$), 7,3 - 8,3 (m, $(CH_2)_2$-6-Ring).

Massenspektrum: m/e 279 (Molekülion), 201, 136, 123, 122, 110, 108. Metastabiles Ion: $m^+$ = 121,5

Analyse: $C_{10}H_{17}NO_4S_2$ (279,3)

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ber. | C 43,01 | H 6,09 | S 22,93 |
| Gef. | 43,2 | 6,1 | 22,5 |

9. Versuch zur Umsetzung von 1-Pyrrolidino-3,5,5-trimethyl-cyclohexadien-(1,3) mit Mesylchlorid in Gegenwart von Triäthylamin.

Zu 9,6 g (0,05 Mol) Dienamin und 12,5 g (0,125 Mol) TÄA in 100 ml Benzol wurden unter Rühren 11,5 g (0,1 Mol) Mesylchlorid in 100 ml Benzol bei 20° innerhalb 1 Std. getropft. Nach 1 Std. Nachrühren wurde filtriert; es blieben 15,1 g Rückstand zurück, welcher sich nach dem IR-Spektrum als TÄA-HCl erwies. Aus dem durch Verdampfen des Benzols erhaltenen Öl konnten keine kristallinen Produkte gewonnen werden.

10. Umsetzung von 3-Morpholino-5-methyl-heptadien-(2,4) mit Mesylchlorid in Gegenwart von Triäthylamin.

Zu 5,85 g (0,03 Mol) des 2-Amino-diens und 6,0 g (0,06 Mol) TÄA in 75 ml Benzol wurde in 1 Std. bei 20° die Lösung von 4,6 g (0,04 Mol) Mesylchlorid in 75 ml Benzol getropft. Nach einstündigem Nachrühren wurden 6,4 g Rückstand abfiltriert. Daraus erhielt man durch Digerieren mit Wasser 0,5 g 3-Morpholino-2-methyl-3-[2-methylbuten-(1)-yl-(1)]-thietan-1,1-dioxid (11) vom Schmp. 108°. (aus Petroläther 90-125°). Weitere 3,6 g erhielt man aus dem Rückstand des Filtrats (insges. 4,1 g $\hat{=}$ 50 % d.Th.).

IR-Spetrum (in KBr): 1660 $cm^{-1}$ (schw., C=C), 830 $cm^{-1}$ (schw., C=CH wagging);

NMR-Spektrum (in $CDCl_3$): $\tau$= 4,8 (d, J = 1,2 Hz, =CH), 5,45 (qua, J = 7,2, $HC-SO_2$), 5,7 - 6,0 (m, $CH_2-SO_2$), 6,15 - 6,45 (m, $O(CH_2)_2$), 7,3 - 7,6 (m, $N(CH_2)_2$), 7,9 (qua, $=C-CH_2$), 8,2 (qua, $J_1$ = 1,2; $J_2$ = 4 Hz, $=C-CH_3$), 8,55 (d, J = 7,2 Hz, $CH-CH_3$), 8,9 (t, $CH_2-CH_3$).

Analyse: $C_{13}H_{23}NO_5S$ (273,4)

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ber. | C | 57,12 | H | 8,48 | N | 5,13 | O | 17,57 | S 11,70 |
| | | 57,65 | | 8,64 | | 4,94 | | 17,83 | 11,25 |

11. Darstellung von 2-Pyrrolidino-3-deutero-penten-(2)-on-(4).

Darstellung von $CH_3-CO-CD_2-CO-CH_3$

Ein Gemisch aus 10,4 g (0,1 Mol) Acetylaceton und 2 g $D_2O$ in 30 ml abs. Äther wurde bei Raumtemperatur 1 Std. kräftig gerührt. Nach dem Abtrennen der wässrigen Phase wurden wiederum 2 g $D_2O$ zugefügt und gerührt.
Dieser Vorgang wurde insgesamt 4mal wiederholt. Nach dem Verjagen des Äthers wurde destilliert. Das NMR-Spektrum des erhaltenen Produktes zeigte, daß die beiden Protonen der Methylengruppe zu mind. 95 % gegen Deuterium ausgetausch worden sind.

Darstellung von $(CH_2)_4N-D$

Der H-D-Austausch wurde analog der bei A. Murray, III und D.L.Williams in Organic Syntheses with Isotopes, Part II beschriebenen Deuterierung von Metnylamin durchgefuhrt.

Nach M.E. Herr und F.W. Heyl [53,54] wurden 1 g (0,01 Mol) deuteriertes Acetylaceton und 1g (0,015 Mol) $(CH_2)_4N-D$ in 30 ml Benzol 1 Std. am Wasserabscheider erhitzt, wobei sich die theoretische Menge $D_2O$ (0,2 ml) abgeschieden hatte. Nach dem Abziehen des Benzols erhielt man in fast

quantitativer Ausbeute das in β-Stellung deuterierte Enamin. NMR-Spektrum des Rohproduktes (in $CCl_4$): $\tau$= 5,25 (s, CH=), 6,7 (m, $N(CH_2)_2$), 7,65 (m, N-C-$CH_3$), 7,9 - 8,2 (m, $(CH_2)_2$ und O=C-$CH_3$) im Verhältnis 0,5 : 4 : 2,5 : 7.

12. Umsetzung von 2-Dialkylamino-penten-(2)-on-(4) mit Mesylchlorid in Gegenwart von Triäthylamin.

2-Dimethylamino-penten-(2)-on-(4) + Sulfen.

Analog einer Vorschrift von E. Tempel [95] wurden zu 25,5 g (0,19 Mol) vinylogen Carbonamid und 51,0 g (0,5 Mol) TÄA in 50 ml Benzol bei 20° innerhalb von 90 Min. unter Rühren 26,5 g (0,225 Mol) Mesylchlorid in 50 ml Benzol getropft. Nach 2 Std. Nachrühren wurden 44 g eines schmierigen braunen Niederschlags abfiltriert, der nach dem IR-Spektrum zum größten Teil aus TÄA-HCl bestand. Das Filtrat hinterließ 20 g braunes Öl, das nach mehreren Tagen teilweise kristallisierte. Aus dem Kristallmatsch erhielt man nach Abpressen aufTon 1,6 g (5 % d.Th.) eines Gemisches aus 5-Dimethylamino-3-methyl-thiacyclohexadien-(2,4)-1,1-dioxid (13a) und 5-Methyl-3-dimethylamino-thiacyclohexadien-(2,4)-1,1-dioxid (13b) vom Schmp. 137-139° (aus Äthanol).

IR-Spektrum (in KBr): 3070 $cm^{-1}$ (schw., =CH), 1665 $cm^{-1}$ (m., C=C), 1570 $cm^{-1}$ (st. breit, N-C=C-$SO_2$), 1280 $cm^{-1}$ (st., $SO_2$ asym.), 1115 $cm^{-1}$ (st., $SO_2$ sym.).

NMR-Spektrum (in $CDCl_3$/Pyridin) (13a): $\tau$= 3,8/3,8 (m, =CH-$SO_2$), 4,95/4,7 (s breit, N-C=CH-$SO_2$), 6,37/6,15 (s breit, $CH_2$-$SO_2$), 7,09/7,36 (s, $N(CH_3)_2$), 7,9/8,12 (d, J = 1 Hz, =C-$CH_3$).

(13b): $\tau$= 4,27/4,0 (breit, =CH), 5,22/5,28 (s, N-C=CH-$SO_2$), 6,15/5,78 (s, $CH_2$-$SO_2$), 7,09/7,36 (s, $N(CH_3)_2$), 8,03/8,16 (d, J = 1,2 Hz, =C-$CH_3$).

2-Pyrrolidino-penten-(2)-on-(4) + Sulfen.

Zu 15,3 g (0,1 Mol) vinylogen Carbonamid und 15,2 g (0,15 Mol) TÄA in 100 ml THF wurde bei 15° innerhalb 1 Std. die Lösung

von 13,85 g (0,12 Mol) Mesylchlorid in 100 ml THF getropft. Nach 1 Std. Nachrühren wurden 16,2 g (98 % d.Th.) hellgelbes TÄA-HCl abfiltriert. Aus dem rot gefärbten Filtrat erhielt man nach Abziehen des Lösungsmittels 26,7 g Rückstand, welcher langsam teilweise kristallisierte. Durch Behandeln mit wenig Methanol wurde das Öl herausgelöst, und man erhielt 10 g (49 % d.Th.) 3-Pyrrolidino-5-hydroxy-5-methyl-thiacyclohexen-(2)-1,1-dioxid (12a) vom Schmp. 157-158° (aus Methanol).

IR-Spektrum (in KBr): 3420 $cm^{-1}$ (st., scharf, intramol. OH-Brücke), 3040 $cm^{-1}$ (schw., =CH), 1575 $cm^{-1}$ (st., C=C), 1245 $cm^{-1}$ (st., $SO_2$ asym.), 1090 $cm^{-1}$ (st., $SO_2$ sym.)

UV-Spektrum (in Methanol): $\lambda_{max}$ = 253 nm ($\varepsilon$ = 18 300)

NMR-Spektrum (in $CDCl_3$/$CD_3CN$/Pyridin): $\tau$ = 5,1/5,22/4,88 (s, $CH=SO_2$), 5,75/6,05/3,75 (s, OH), . / . /6,4 (s, $CH_2$-$SO_2$), 6,55 - 6,95/6,55 - 6,7/ . (m, $N(CH_2)_2$, $CH_2$-$SO_2$), . / . /6,8 - 7,2 (m, $N(CH_2)_2$), 7,85 - 8,25/7,9 - 8,25/ 8,2 - 8,65 (m, $(CH_2)_2$-5-Ring), 8,53/8,52/8,53 (s, $-CH_3$)

Massenspektrum: m/e 231 (Molekülion), 230, 149, 133, 123, 109, 108, 107, 69.

Bei mehrstündigem Erhitzen von 3-Pyrrolidino-5-hydroxy-5-methyl-thiacyclohexen-(2)-1,1-dioxid (12a) in Methanol unter Zugabe von $NH_4Cl$ wurde langsam Wasser abgespalten zu einem Gemisch aus 5-Pyrrolidino-3-methyl-thiacyclohexadien-(2,4)-1,1-dioxid (13a) und 5-Methyl-3-pyrrolidino-thiacyclohexadien-(2,4)-1,1-dioxid (13b) vom Schmp. 186-188° (subl.).

IR-Spektrum (in KBr): 3040 $cm^{-1}$ (schw., =CH), 1655, 1550 $cm^{-1}$ (m., St., C=C), 1265 $cm^{-1}$ (st., $SO_2$ asym.), 1105 $cm^{-1}$ (st., $SO_2$ sym.)

UV-Spektrum (in Methanol): $\lambda_{max_1}$ = 238 nm ($\varepsilon$ = 6 500), $\lambda_{max_2}$ = 324 nm ($\varepsilon$ = 4 200)

NMR-Spektrum (in $CDCl_3$) (13a)/(13b): $\tau$ = 3,85/3,35 (m/s, $CH=SO_2$), 5,1/4,32 (s, breit, =CH), 6,35/6,1 (s, $CH_2$-$SO_2$), 6,5 - 6,9 (m, $N(CH_2)_2$), 7,5 - 8,3 (m, $(CH_2)_2$-5-Ring, 8,05 (s(?), $=C-CH_3$).

Massenspektrum: m/e 213 (Molekülion), 149, 148, 134, 121, 120.
Metastabile Ionen: $m^+$ = 147,5; 120,5

2-Diäthylamino-penten-(2)-on-(4) + Sulfen:

Zu 15,5 g (0,1 Mol) vinylogen Carbonamid und 15,2 g (0,15 Mol) TÄA in 100 ml THF wurde innerhalb 1 Std. bei 20° die Lösung von 13,85 g (0,12 Mol) Mesylchlorid in 100 ml THF getropft. Nach 1 Std. Nachrühren wurden 16 g gelbes TÄA-HCl (96 % d.Th.) abgenutscht.
Aus dem roten Filtrat gewann man nach dem Vertreiben des Lösungsmittels 22 g Rückstand, aus dem 11,5 g (50 % d.Th.) 3-Diäthylamino-5-hydroxy-5-methyl-thiacyclohexen-(2)-1,1-dioxid (12a) vom Schmp. 134° (aus Isopropanol) kristallisierten.

IR-Spektrum (in KBr): 3350 $cm^{-1}$ (st., intramol. OH-Brücke), 1575 $cm^{-1}$ (st., breit, C=C), 1240 $cm^{-1}$ (st., $SO_2$ asym.), 1080 $cm^{-1}$ (st., $SO_2$ sym.).
(Verunreinigung durch Wasserabspaltungs-Produkt - Bande bei 1650 $cm^{-1}$)

UV-Spektrum (in Methanol): $\lambda_{max}$ = 255 nm ($\varepsilon$ = 36 000)

NMR-Spektrum (in $CDCl_3$): $\tau$ = 5,04 (s, =CH-$SO_2$), 5,9 (s, breit, OH), 6,55 - 7,05 (m, $N(CH_2)_2$, $CH_2$-$SO_2$), 7,45 (s, breit, $CH_2$-6-Ring), 8,53 (s, $-CH_3$).

Analyse: $C_{10}H_{19}NO_3S$ (231,2)

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Ber. | C 51,49 | H 8,21 | N 6,01 | O 20,58 | S 13,72 |
| Gef. | 51,96 | 8,22 | 5,75 | 20,23 | 13,69 |

(verunreinigt mit Wasserabspaltungs-Produkt)

Beim einstündigen Erhitzen von 3-Diäthylamino-5-hydroxy-5-methyl-thiacyclohexen-(2)-1,1-dioxid im Vakuum auf 95° wurde Wasser abgespalten, und man erhielt in fast quantitativer Ausbeute ein Gemisch aus 5-Diäthylamino-3-methyl-thiacyclohexadien-(2,4)-1,1-dioxid (13a) und 5-Methyl-3-diäthylamino-thiacyclohexadien-(2,4)-1,1-dioxid (13b) vom Schmp. 105° (aus Methanol).

IR-Spektrum (in KBr): 3040 $cm^{-1}$ (schw., =CH), 1660; 1545 $cm^{-1}$ (m., st., C=C), 1270 $cm^{-1}$ (st., $SO_2$ asym.), 1100 $cm^{-1}$ (st., $SO_2$ sym.).

UV-Spektrum (in Methanol): $\lambda_{max_1}$ = 239 nm ($\varepsilon$ = 8200)
$\lambda_{max_2}$ = 324 nm ($\varepsilon$ = 4600)

NMR-Spektrum (13a) (in $CDCl_3/CD_3CN$/Pyridin): $\tau$ = 3,87/3,75/3,75 (m, =CH-$SO_2$), 4,95/5,0/4,55 (s, breit, =CH), 6,35/6,4/6,1 (s, breit, $CH_2$-$SO_2$), 6,72/6,72/6,9 (qua, $N(CH_2)_2$), 7,92/7,98/8,03 (d, J = 1 Hz, =C-$CH_3$), 8,83/8,9/9,02 (t, $(CH_3)_2$-Aminteil).
(13b): $\tau$ = 4,28/4,33/4,0 (m, =CH), 5,2/5,14/5,15 (s, =CH-$SO_2$), 6,15/6,11/5,72 (s, $CH_2$-$SO_2$), 6,72/6,72/6,86 (qua, $N(CH_2)_2$), 8,03/8,08/8,14 (d, -$CH_3$), 8,83/8,9/9,02 (t, $(CH_3)_2$-Aminteil).

Massenspektrum: m/e 215 (Molekülion), 151, 150, 136, 123, 122, 109, 108, 94, 79.
Metastabile Ionen: $m^+$ = 149,5; 121,5; 106,0

Analyse: $C_{10}H_{17}NO_2S$ (215,2)

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Ber. | C 55,80 | H 7,96 | N 6,51 | O 14,85 | S 14,87 |
| Gef. | 55,70 | 8,00 | 6,39 | 15,19 | 14,70 |

2-Morpholino-penten-(2)-on-(4) + Sulfen.

Zu 16,9 g (0,1 Mol) vinylogen Carbonamid und 15,2 g (0,15 Mol) TÄA in 100 ml THF wurden bei 15° innerhalb 1 Std. 13,85 g (0,12 Mol) Mesylchlorid in 100 ml THF getropft. Nach 1 Std. Nachrühren wurden 18,5 g nicht reines TÄA-HCl (theoretische Menge 16,5 g) abfiltriert.
Das Filtrat lieferte nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels 23,5 g Öl, welches mehrmals mit Äther digeriert wurde. Aus dem Ätherunlöslichen kristallisierten nach längerem Stehen 1,5 g (8 % d.Th.) eines Gemisches aus 5-Morpholino-3-methyl-thiacyclohexadien-(2,4)-1,1-dioxid (13a) und 5-Methyl-3-morpholino-thiacyclohexadien-(2,4)-1,1-dioxid (13b) vom Schmp. 203-204° (aus Methanol).

IR-Spektrum (in KBr): 3060 $cm^{-1}$ (schw., =CH), 1655, 1550 $cm^{-1}$ (m., st., C=C), 1270 $cm^{-1}$ (st., $SO_2$ asym.), 1105 $cm^{-1}$ (st., $SO_2$ sym.),

UV-Spektren (in Methanol): $\lambda_{max_1}$ = 242 nm ( $\varepsilon$ = 2 200)
$\lambda_{max_2}$ = 347 nm ( $\varepsilon$ = 3 200)

NMR-Spektren (13a)/(13b) (in Pyridin): $\tau$= 3,8/5,0 (m, s, =CH-$SO_2$), 4,18/4,15 (?) (s, =CH), 6,03/5,7 (s, $CH_2$-$SO_2$), 6,2 - 6,5 (m, $O(CH_2)_2$), 6,8 - 7,1 (m, $N(CH_2)_2$), 8,07/8,12 (d, =C-$CH_3$)

Analyse: $C_{10}H_{15}NO_3S$ (229,3)

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Ber. | C 52,39 | H 6,60 | N 6,11 | O 20,94 | S 13,96 |
| Gef. | 52,14 | 6,58 | 5,88 | 21,59 | 13,95 |

13. a) Hydrierung von 3-Diäthylamino-5-hydroxy-5-methyl-thiacyclohexen-(2)-1,1-dioxid (12a)

947,5 mg (0,004 Mol)(12a) wurden in die Substanzbirne gebracht. Der Inhalt der Schüttelente von 200 ml abs. Methanol und einigen Spatelspitzen $PtO_2$ wurde so lange vorhydriert, bis die Wasserstoffaufnahme zum Stillstand gekommen war. Dann wurde die $H_2$-Zufuhr unterbrochen, und die zu hydrierende Substanz in die Schüttelente umgefüllt.
Nach 8 Std. waren 105 ml $H_2$ aufgenommen worden (umgerechnet auf Normalbedingungen 101 ml).
Berechneter Verbrauch für 1 Äquivalent: 91 ml. Der Mehrverbrauch kann mit Verunreinigung durch (13) erklärt werden.

IR-Spektrum (in KBr): 3450 $cm^{-1}$ (st., intramol. OH-Brücke), 1310 $cm^{-1}$ (st., $SO_2$ asym.), 1120 $cm^{-1}$ (st., $SO_2$ sym.).

NMR-Spektrum (in $CDCl_3$): $\tau$= 6,3 (s, OH), 6,6 - 7,15 (schlecht aufgelöstes Signal, N-CH, $CH_2$-$SO_2$-$CH_2$), 7,4 (qua, $(N(CH_2)_2$), 8,1 (d, J = 6 Hz, $CH_2$-6-Ring), 8,52 (s, -$CH_3$), 8,95 (t, $(CH_3)_2$-Aminteil)

b) Hydrierung von 5-Pyrrolidino-5-hydroxy-3-methyl-thiacyclohexen-(2)-1,1-dioxid (12a).

Einwaage: 327 mg (0,0014 Mol) (12a)
in 200 ml abs. Methanol + 5 Spatelspitzen Pd auf Tierkohle;
Verbrauchte Menge $H_2$ : 45 ml,
auf Normalbedingungen umgerechnet: 43 ml,
für 0,0014 Mol (12a) berechnete Menge: 31,3 ml.
Das erhaltene 5-Pyrrolidino-3-hydroxy-3-methyl-thiacyclohexan-1,1-dioxid (15) schmilzt bei 199° (aus Methanol).

IR-Spektrum (in KBr): 3350 $cm^{-1}$ (st., intramol. OH-Brücke), 1310 $cm^{-1}$ (st., $SO_2$ asym.), 1140 $cm^{-1}$ (st., $SO_2$ sym.)

14. Hydrierung von 5-Diäthylamino-3-methyl-thiacyclohexadien-(2,4)-1,1-dioxid und 5-Methyl-3-diäthylamino-thiacyclohexadien-(2,4)-1,1-dioxid (13a) und (13b).

Einwaage: 262 mg (0,0012 Mol)
in 200 ml abs. Methanol + einige Spatelspitzen Pd/Tierkohle;
Verbrauchte Menge $H_2$: 56 ml,
auf Normalbedingungen umgerechnet: 54 ml,
bei Aufnahme von 2 Äquivalenten $H_2$ berechnete Menge: 54 ml.
Das erhaltene 5-Diäthylamino-3-methyl-thiacyclohexan-1,1-dioxid (16) hat einen Schmp. von 72-74° (aus Petroläther 60-80°).

IR-Spektrum (in KBr): 1305 $cm^{-1}$ (st., $SO_2$ asym.), 1130 $cm^{-1}$ (st., $SO_2$ sym.)

NMR-Spektrum (in $CDCl_3$): $\tau$ = 6,3 - 6,8 (m, N-CH), 6,8 - 7,2 (m, $CH_2$-$SO_2$-$CH_2$), 7,3 - 7,7 (m, $CH_3$-CH-6-Ring), $N(CH_2)_2$, AB-Teil eines $ABX_3$-Systems), 8,1 - 8,4 (m, $CH_2$-6-Ring), 8,7 (d, J = 7,2 Hz, $-CH_3$), 8,92 (t, $(CH_3)_2$-Aminteil).

Massenspektrum: m/e 219 (Molekülion), 204, 140, 126, 99, 84, 71, 58.
Metastabiles Ion $m^+$ = 50,9

15. a) Saure Hydrolyse von 3-Dialkylamino-5-hydroxy-5-methyl-thiacyclohexen-(2)-1,1-dioxid (12a) oder 5-Dialkylamino-3-methyl-thiacyclohexadien-(2,4)-1,1-dioxid (13a) und 5-Methyl-3-dialkylamino-thiacyclohexadien-(2,4)-1,1-dioxid (13b).

Die im folgenden beschriebene Hydrolyse führt sowohl mit (12a) als auch mit (13) unabhängig vom Aminrest zum selben Produkt. Bei zweistündigem Erhitzen von 0,01 Mol (12a) oder (13) am Rückfluß mit 30 ml 20%iger HCl erhielt man nach Neutralisation des erkalteten Gemisches und Extraktion mit $CHCl_3$ in fast quantitativer Ausbeute 5-Oxo-3-methyl-thiacyclohexen-(3)-1,1-dioxid (17), das nach dem Umlösen aus Wasser und Methanol prächtige farblose Nadeln vom Schmp. 119-120° ergab.

IR-Spektrum (in KBr): 1675 $cm^{-1}$ (st., C=O), 1625 $cm^{-1}$ (m., C=C), 1320 $cm^{-1}$ (st., $SO_2$ asym.), 1140 $cm^{-1}$ (st., $SO_2$ sym.).

UV-Spektrum (in $CHCl_3$): $\lambda_{max_1}$ = 240 nm ($\varepsilon$ = 12 300)
$\lambda_{max_2}$ = 324 nm ($\varepsilon$ < 100)

NMR-Spektrum (in $CDCl_3$/Pyridin): $\tau$ = 3,73/3,73 (m, J = 1,2, O=C-CH=), 6,02/5,47 (m, O=C-$CH_2$-$SO_2$), 6,1/5,67 (m, =C-$CH_2$-$SO_2$), 7,85/8,05 (m, =C-$CH_3$)

Massenspektrum: m/e 160 (Molekülion), 118, 98, 96, 83, 82,64.
Metastabile Ionen: $m^+$ = 70,4; 60,4

Analyse: $C_6H_8O_3S$ (160,1)

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ber. | C | 45,00 | H | 5,04 | O | 29,95 | S 20,00 |
| Gef. | | 45,04 | | 4,97 | | 29,66 | 20,25 |

Beim Versetzen einer Probe von 5-Oxo-3-methyl-thiacyclohexen-(3)-1,1-dioxid (17) mit einer schwefelsauren Lösung von Dinitrophenylhydrazin und kurzem Aufkochen erhielt man ein orangerotes DNPH (19) vom Schmp. 218° (Zers., aus Äthanol/Essig-ester).

UV-Spektrum (in $CHCl_3$/Methanol): $\lambda_{max}$ = 364/367 nm ($\varepsilon$ = 21 000/35 000)

NMR-Spektrum (in $DMSO_{d6}$) konj. Form (etwa 55 %)/nicht konj. (etwa 45 %): $\tau$ = 3,58/3,3 (m, =CH), 5,44 und 5,88/5,69 und 5,79, (s, breit, $CH_2$-$SO_2$-$CH_2$ bzw., N=C-$CH_2$ und $CH_2$-$SO_2$), 7,96/7,88 (d, J = 1 Hz, -$CH_3$).

Massenspektrum: m/e 340 (Molekülion), 276, 259, 242, 229, 183, 164, 153. Metastabile Ionen: $m^+$ = 224,2; 212,1

Analyse: $C_{12}H_{12}N_4O_6S$ (340,3)

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Ber. | C 42,35 | H 3,55 | N 16,46 | O 28,21 | S 9,42 |
| Gef. | 42,39 | 3,79 | 16,30 | 28,26 | 9,50 |

b) Hydrierung von 5-Oxo-3-methyl-thiacyclohexen-(3)-1,1-dioxid (17).

Einwaage: 1,153 g (0,0073 Mol)
in 200 ml abs. Methanol + einige Spatelspitzen $PtO_2$.
Berechnete Menge $H_2$ bei Aufnahme von 1 Äquivalent: 163,5 ml.
Nach Aufnahme von 170 ml $H_2$ (entspr. 163,5 ml bei Normalbedingungen) wurde die Reaktion unterbrochen, der Katalysator abfiltriert, und das Lösungsmittel abgezogen. Zurück blieb 1,1 g 5-Oxo-3-methyl-thiacyclohexan-1,1-dioxid (18) vom Schmp. 106-108° (aus Benzol).

IR-Spektrum (in KBr): 1740 $cm^{-1}$ (st., C=O), 1330 $cm^{-1}$ (st., $SO_2$ asym.), 1140 $cm^{-1}$ (st., $SO_2$ sym.).

UV-Spektrum (in Methanol): $\lambda_{max}$ = 285 nm ($\varepsilon$ < 100)

NMR-Spektrum (in $CDCl_3$): $\tau$ = 5,95 - 6,15 (m, O=C-$CH_2$-$SO_2$), 6,65 - 6,95 (m, $SO_2$-$CH_2$), 7,1 - 7,9 (m, (CH-6-Ring), 8,77 (d, J = 6,2 Hz, -$CH_3$)

Massenspektrum: m/e 162 (Molekülion), 97, 83, 69, 56, 55.

Bei einem weiteren Versuch wurde so lange hydriert, bis kein $H_2$ mehr aufgenommen wurde. Dabei wurden fast 2 Äquivalente Wasserstoff verbraucht; man erhielt eine Substanz, welche im IR-Spektrum eine breite OH-Bande bei 3300 $cm^{-1}$ aufwies.

Wurde 5-Oxo-3-methyl-thiacyclohexan-1,1-dioxid (18) mit einer schwefelsauren Lösung von Dinitrophenylhydrazin versetzt, so erhielt man ein DNPH (20) vom Schmp. 231-233° (aus Äthanol/Essigester).

UV-Spektrum (in Methanol): $\lambda_{max}$ = 352,5 nm ($\varepsilon$ = 25 000)

NMR-Spektrum (in $DMSO_{d6}$): $\tau$ = 5,7 - 5,95 (m, N=C-$CH_2$-$SO_2$), 6,5 - 6,7(?) (m, $CH_2$-$SO_2$, teilweise überdeckt vom Signal des $DMSO_{d6}$), 6,8 - 7,4 (m, CH-6-Ring), 7,6 - 7,9 (m, $CH_2$-6-Ring), 8,82 (d, J = 5,7 Hz, -$CH_3$).

c) Clemmensen-Reduktion von 5-Oxo-3-methyl-thiacyclohexen-(3)-1,1-dioxid (17).

Ausführung s. Organikum.

Während der Reaktion wurde Schwefel abgeschieden. Nach Beendigung der Umsetzung erhielt man wenig einer grau-braunen Substanz, die sich in den üblichen organischen Lösungsmitteln als schwerlöslich erwies.

IR-Spektrum (in KBr): 1640 $cm^{-1}$ (m., C =C), 1290 $cm^{-1}$ (st., $SO_2$asym.), 1120 $cm^{-1}$ (st., $SO_2$sym.).

d) Umsetzung von 5-Oxo-3-methyl-thiacyclohexen-(3)-1,1-dioxid (17) mit Pyrrolidin.

3,2 g (0,02 Mol) Keton (17) und 2,1 g (0,03 Mol) Pyrrolidin wurden mit 2 Spatelspitzen p-Toluolsulfonsäure in 80 ml Benzol vorsichtig (starkes Schäumen!) mehrere Std. am Wasserabscheider erhitzt. Dabei schied sich die theoretische Menge Wasser ab. Nach Abziehen des Benzols erhielt man 2,6 g (62 % d.Th.) gelbe Kristalle eines Gemisches aus 5-Pyrrolidino-3-methyl-thiacyclohexadien-(2,4)-1,1-dioxid (13a) und 5-Methyl-3-pyrrolidino-thiacyclohexadien-(2,4)-1,1-dioxid (13b). Das NMR-Spektrum des gewonnenen Produktes hat dasselbe Aussehen wie das unter 12. beschriebene.

16. Alkalische Hydrolyse von 3-Dialkylamino-5-hydroxy-5-methyl-thiacyclohexen-(2)-1,1-dioxid (12a) oder 5-Dialkylamino-3-methyl-thiacyclohexadien-(2,4)-1,1-dioxid (13a) und 5-Methyl-3-dialkylamino-thialcyclohexadien-(2,4)-1,1-dioxid (13b).

0,01 Mol Substanz wurden mit 50 ml 20%iger NaOH 2 Std. unter Rückfluß erhitzt. Dann wurden einige Tropfen Amin abdestilliert und durch Geruch und IR-Spektrum identifiziert. Der Rückstand wurde neutralisiert und mit Chloroform mehrere Std. extrahiert. Nach dem Abziehen des Chloroforms erhielt man farblose Kristalle, welche durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum als Dimethylsulfon erkannt wurden.
In der wässrigen Phase konnte Aceton als DNPH nachgewiesen werden.

17. Versuch zur Umsetzung von 2-Diäthylamino-penten-(2)-on-(4) mit Phenylisocyanat.

Bei einem Umsetzungsversuch von 2-Diäthylamino-penten-(2)-on-(4) mit Phenylisocyanat in abs. Methanol bei 20° wurde keine Reaktion beobachtet.
Erhitzte man die Reaktionspartner mehrere Std. ohne Lösungsmittel auf 50°, so erhielt man beim Abkühlen eine glasklare Masse, welche nach Behandeln mit wenig Methanol vollständig kristallisierte. Umkristallisieren aus Methanol ergab Kristalle vom Schmp. 157-159°, welche durch IR-Spektrum und NMR-Spektrum als dimeres Isocyanat identifiziert wurden.

18. Umsetzung von 2-Diäthylamino-penten-(2)-on-(4) mit Phenylisothiocyanat.

Nach zweistündigem Erhitzen von 1,55 g (0,01 Mol) 2-Diäthylamino-penten-(2)-on-(4) und 1,45 g (0,01 Mol) Phenylsenföl ohne Lösungsmittel auf 50° erhielt man 2,6 g (80 % d.Th.) gelbe Kristalle vom Schmp. 126-128° (aus Methanol).

IR-Spektrum (in KBr): 1615, 1570, 1500, 1375, 1280 (st.), 890, 768, 702 (m.) $cm^{-1}$;

NMR-Spektrum (in $CDCl_3$): = -2,0 (s, breit, NH), 2,05 - 3,0 (m, Aromatische Protonen), 6,15 (qua, $N(CH_2)_2$), 7,18 (s, N-C-$CH_3$), 8,22 (s, O=C-$CH_3$), 8,62 (t, $(CH_3)_2$-Aminteil).

19. Versuch zur Umsetzung von 3-Dimethylamino-5-hydroxy-5-methyl-thiacyclohexen-(2)-1,1-dioxid (12a) mit Mesylchlorid in Gegenwart von Triäthylamin.

Zu 9,2 g (0,04 Mol) des tert. Alkohols (12a) und 9,0 g (0,09 Mol) TÄA in 100 ml THF wurden bei 15° innerhalb von 2 Std. 9,4 g (0,08 Mol) Mesylchlorid in 100 ml THF getropft. Nach einstündigem Nachrühren wurde der schmierige, dunkelbraune Rückstand abfiltriert. Durch Aufschlämmen mit Wasser erhielt man daraus 0,8 g und aus dem Rückstand des THF-Filtrates weitere 1,5 g (insges. 2,3 g = 20 % d.Th.) 7-Pyrrolidino-5-methyl-8H-1,3-dithiocin-1,1;3,3-bis-dioxid (14). Methansulfonsäure konnte im Reaktionsgemisch nicht nachgewiesen werden.

20. Umsetzung des Isomerengemisches aus 5-Dialkylamino-3-methyl-thiacyclohexadien-(2,4)-1,1-dioxid (13a) und 5-Methyl-3-dialkylamino-thiacyclohexadien-(2,4)-1,1-dioxid (13b) mit Mesylchlorid in Gegenwart von Triäthylamin.

5-Pyrrolidino-3-methyl-thiacyclodexadien-(2,4)-1,1-dioxid (13a) und 5-Methyl-3-pyrrolidino-thiacyclohexadien-(2,4)-1,1-dioxid (13b) + Sulfen.

Zu 4,3 g (0,02 Mol) Isomerengemisch und 3,0 g (0,03 Mol) TÄA in 100 ml THF wurde bei 20° innerhalb einer Std. die Lösung von 2,5 g (0,022 Mol) Mesylchlorid in 100 ml THF getropft. Nach einstündigem Nachrühren wurden 6,2 g Niederschlag abfiltriert, aus dem das TÄA-HCl durch Behandeln mit Wasser herausgelöst wurde. Zurück blieb 3,0 g hellgelbes 7-Pyrroli-

dino-5-methyl-8H-1,3-dithiocin-1,1;3,3-bis-dioxid (14), welches nach dem Umlösen aus Methanol bei 215° (Zers.) schmolz.
Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhielt man aus dem Filtrat weitere 0,5 g von (14) (Ausbeute insges. 59 % d.Th.).

IR-Spektrum (in KBr): 1670, 1550 $cm^{-1}$ (schw., st., C=C), 1330 $cm^{-1}$ (st., $SO_2$ asym.), 1135 $cm^{-1}$ (st., $SO_2$ sym.).

UV-Spektrum (in Methanol): $\lambda_{max_1}$ = 270 nm ($\varepsilon$<1000)
$\lambda_{max_2}$ = 226 nm ($\varepsilon$<1000)

Analyse: $C_{11}H_{17}NO_4S_2$ (291,5)

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ber. | C | 45,36 | H | 5,84 | N | 4,81 | O | 21,98 | S 22,01 |
| Gef. | | 45,38 | | 5,87 | | 4,53 | | 22,03 | 21,96 |

5-Diäthylamino-3-methyl-thiacyclohexadien-(2,4)-1,1-dioxid (13a) und 5-Methyl-3-diäthylamino-thiacyclohexadien-(2,4)-1,1-dioxid (13b) + Sulfen.

Zu 4,3 g (0,02 Mol) Isomerengemisch und 3,0 g (0,03 Mol) TÄA in 100 ml THF wurde innerhalb 1 Std. bei 20° die Lösung von 2,5 g (0,022 Mol) Mesylchlorid in 100 ml THF getropft. Nach einstündigem Nachrühren erhielt man durch Abnutschen 4,6 g hellgelben Rückstand, welcher nach dem Herauslösen des TÄA-HCl mit Wasser 1,0 g hellgelbes 7-Diäthylamino-5-methyl-8H-1,3-dithiocin-1,1;3,3-bis-dioxid (14) ergab.
Das vom Lösungsmittel befreite ölige Filtrat lieferte weitere 2,5 g des 8-Rings (14) (Ausbeute insges. 61 % d.Th.).
Nach dem Umkristallisieren aus Methanol erhielt man farblose Nadeln vom Schmp. 203-205° (Zers.).

IR-Spektrum (in KBr): 3040 $cm^{-1}$ (schw., =CH), 1670, 1550 $cm^{-1}$ (schw., st., C=C), 1330 $cm^{-1}$ (st., $SO_2$ asym.), 1125 $cm^{-1}$ (st., $SO_2$ sym.).

UV-Spektrum (in Methanol): $\lambda_{max_1}$ = 274 nm ($\varepsilon$ < 1000)
$\lambda_{max_2}$ = 227 nm ($\varepsilon$ < 1000)

NMR-Spektrum (in $CDCl_3/CD_3CN$): $\tau$ = 3,85/3,8 (breit, $=CH-SO_2$), 4,9/5,0 (s, =CH), 5,6/5,5 (s, $SO_2-CH_2-SO_2$), 5,8 - 6,3/ 5,7 - 6,3 (m, $N-C-CH_2-SO_2$), 7,8/7,9 (d, J = 1,5Hz, $=C-CH_3$), 8,95/8,9 (t, $(CH_3)_2$-Aminteil).

Massenspektrum: m/e 293 (Molekülion), 278, 151, 150, 136, 123, 122. Metastabile Ionen: $m^+$ = 121,5; 144,7

Analyse: $C_{11}H_{19}NO_4S_2$ (293,3)

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Ber. | C 45,06 | H 6,48 | N 4,78 | O 21,85 | S 21,89 |
| Gef. | 44,90 | 6,44 | 4,75 | 21,86 | 21,99 |

21. Saure Hydrolyse von 7-Dialkylamino-5-methyl-8H-1,3-a) dithiocin-1,1;3,3-bis-dioxid (14).

1,5 g (0,005 Mol) des Diäthylaminderivates (das Pyrrolidinderivat lieferte dasselbe Ergebnis) wurden 2 Std. mit 50 ml 20%iger HCl unter Rückfluß erhitzt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde neutralisiert und mit Chloroform extrahiert. Der Chloroformrückstand lieferte in fast quantitativer Ausbeute 7-Oxo-5-methyl-4,7-dihydro-8H-1,3-dithiocin-1,1;3,3-bis-dioxid (21) vom Schmp. 203-205° (aus $H_2O$ und Methanol).

IR-Spektrum (in KBr): 1650 $cm^{-1}$ (st., C=O), 1620 $cm^{-1}$ (schw., Schulter, C=C), 1345 $cm^{-1}$ (st., $SO_2$ asym.), 1160 $cm^{-1}$ (st., $SO_2$ sym.).

UV-Spektrum (in Methanol): $\lambda_{max_1}$ = 246,5 nm ($\varepsilon$ = 5000)
$\lambda_{max_2}$ = 320 nm ($\varepsilon$ < 100)

NMR-Spektrum (in $DMSO_{d6}$): $\tau$ = 3,65 (breit, $=CH-SO_2$), 4,32 (breit, $SO_2-CH_2-SO_2$), 4,95 (breit, $O=C-CH_2-SO_2$), 5,18 (breit, $O=C-CH_2-C=$), 7,85 (s, $CH_3$),

Massenspektrum: m/e 238 (Molekülion), 160, 118, 98, 96, 95, 82, 64. Metastabiles Ion: $m^+$ = 94,4

Versetzte man eine Probe von 7-Oxo-5-methyl-4,7-dihydro-8H-1,3-dithiocin-1,1;3,3-bis-dioxid (21) mit der schwefelsauren Lösung von Dinitrophenylhydrazin, so fiel ein DNPH (22) vom Schmp. 249-250° (aus Äthanol/Essigester) aus.

UV-Spektrum (in Methanol): $\lambda_{max}$ = 350 nm ($\varepsilon$ = 23 000)

NMR-Spektrum (in $DMSO_{d6}$): $\tau$ = 3,6 (d, J = 1,2 Hz, $=CH-SO_2$), 4,33 (s, $SO_2-CH_2-SO_2$), 5,3 (s, $SO_2-CH_2$), 5,85(s, $CH_2$-8-Ring), 7,83 (d, J = 1,2 Hz, $-CH_3$).

Analyse: $C_{13}H_{14}N_4O_8S_2$ (418,4)

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Ber. | C 37,31 | H 3,37 | N 13,37 | O 30,58 | S 15,31 |
| Gef. | 37,04 | 3,38 | 13,04 | 30,70 | 15,50 |

b) Umsetzung von 7-Oxo-5-methyl-4,7-dihydro-8H-1,3-dithiocin-1,1;3,3-bis-dioxid (21) mit Pyrrolidin.

0,24 g (0,001 Mol) Keton (21) wurden mit 0,1 g (0,0014 Mol) Pyrrolidin in Benzol 2 Std. am Wasserabscheider erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man 0,23 g (80 % d.Th.) gelbes 7-Pyrrolidino-5-methyl-8H-1,3-dithiocin-1,1;3,3-bis-dioxid (14).

22. Alkalische Hydrolyse von 7-Pyrrolidino-5-methyl-8H-1,3-dithiocin-1,1;3,3-bis-dioxid (14).

0,005 Mol der zu hydrolysierenden Verbindung wurden 4 Std. mit 50 ml 20%iger KOH unter Rückfluß erhitzt. Dabei wurde Amin in Freiheit gesetzt. Aus dem Reaktionsgemisch konnten wenige Tropfen Aceton herausdestilliert und als DNPH nachgewiesen werden. Der Destillationsrückstand wurde neutralisiert und mit $CHCl_3$ extrahiert. Nach dem Vertreiben des Lösungsmittels blieb Dimesylmethan vom Schmp. 142° zurück, welches durch IR-Spektren-Vergleich identifiziert wurde.

## VI. Literaturverzeichnis


1) H. Adolph, Dissertation, Univ. Tübingen, 1959
2) Z. Arnold, Collect.czechoslov.chem.Commun. 25, 1308 (1960)
3) Z. Arnold und A. Holy, Collect.czechoslov.chem.Commun. 28, (8), 2040 (1963); C.A. 59, 13802 d (1963)
4) K. von Auwers und W. Susemihl, Chem.Ber. 63B, 1072 (1930)
5) H.J. Backer und G.J. De Jong, Recueil Trav.chim.Pays-Bas 67, 884 (1948)
6) H.J. Backer und G.J. De Jong, Recueil Trav.chim.Pays-Bas 70, 377 (1951)
7) H.J. Backer und J. Strating, Recueil Trav.chim.Pays-Bas 54, 170 (1935)
8) E. Benzing, Dissertation, Univ. Marburg, 1956
9) C. Bianchetti, P.D. Croce und D. Poear, Tetrahedron Letters 1965, 2039
10) C. Bianchetti, P. della Croie, D. Poies, R. Stradi und G.G. Gallo, Gazz.chim.ital. 97, 564 (1967)
11) I.J. Borowitz, J.Amer.chem.Soc. 86, 1146 (1964)
12) K.C. Brannock, R.D. Burpitt, V.W. Goodlett und J.C. Thweatt, J.org.Chemistry 29, 818 (1964)
13) D. Bücher, Diplomarbeit, Univ. Tübingen, 1966
14) L.A. Carpino und L.V. Mc Adams III, J.Amer.chem.Soc. 87, 5804 (1965)
15) J. Ciabattoni, G.A. Berchtold, J.Amer.chem.Soc. 87, 1404 (1965)
16) J. Ciabattoni, E.C. Nathan III, J.Amer.chem.Soc. 89, 3081 (1967)
17) A. und C. Combes, Bull.soc.chim.France [3] 7, 778 (1892)
18) N.H. Cromwell, F.A. Miller, A.R. Johnson, R.L.Frank und D.J. Wallace, J.Amer.chem.Soc. 71, 3337 (1949)
19) N.H. Cromwell und J.C. David, J.Amer.chem.Soc. 82, 2046 (1960)
20) J. Dabrowski und K. Kamieńska-Trela, Roczniki chem. 38, 1121 (1964)

21) J. Dabrowski und K. Kamieńska-Trela, Spectrochim.Acta 22, 211 (1966)
22) J. Dabrowski, J. Terpiński, K. Kamieńska-Trela, Roczniki chem. 39, 769 (1965)
23) D.C. Dittmer und F.A. Davis, J.org.Chemistry 29, 3131 (1964)
24) M.L. Farmer, W.E. Billups, R.B. Greenlee und A.N. Kurtz, J.org.Chemistry 31, 2885 (1966)
25) E.A. Fehnel und P.A. Lackey, J.Amer.chem.Soc. 73, 2473 (1951)
26) N. Fischer, Dissertation, Univ. Tübingen, 1965
27) R. Fusco, S. Rossi und S. Maiorana, Chimica e Ind. (Milano) 44, 873 (1962)
28) R. Fusco, S. Rossi und S. Maiorana, Chimica e Ind. (Milano) 45, 564 (1963)
29) R. Fusco, S. Rossi, S. Maiorana und G. Pagani, Gazz. chim. ital. 95, 774 (1965)
30) R.H. Hasek, P.G. Gott, R.H. Meen und J.C. Martin, J.org. Chemistry 28, 2496 (1963)
31) R.H. Hasek, P.G. Gott und J.C. Martin, J.org.Chemistry 31, 1931 (1966)
32) R.H. Hasek, R.H. Meen und J.C. Martin, J.org.Chemistry 30, 1495 (1965)
33) M.E. Herr und F.W. Heyl, J.Amer.chem.Soc. 74, 3627 (1952)
34) M.E. Herr und F.W. Heyl, J.Amer.chem.Soc. 75, 1918 (1953)
35) G. Hesse und S. Majmudar, Chem.Ber. 93, 1129 (1960)
36) G. Hesse und E. Reichold, Chem.Ber. 90, 2101 (1957)
37) G. Hesse, E. Reichold und S. Majmudar, Chem.Ber. 90, 2106
38) C.F. Huebner, L. Dorfman, M.M. Robison, E. Donoghue, W.G. Pierson und P. Strachan, J.org.Chemistry 28, 3143 (1963)
39) S. Hünig und H. Hoch, Tetrahedron Letters 1966, 5215
40) S.Hünig, K. Hübner u. E. Benzing, Chem.Ber. 95, 926 (1962)
41) S.Hünig und H. Kahanek, Chem.Ber. 90, 238 (1957)
42) H.H. Inhoffen, R. Jonas, H. Krosche und U. Eder, Liebigs Ann.Chem. 694, 19 (1966)

43) J.L. Johnson, M.E. Herr, J.C. Babcock, R.P. Holysz, A.E. Fonken, J.E. Stafford u. F.W. Heyl, J.Amer.chem.Soc. 78, 430 (1956)
44) L.A. Kazitsyna, N.B. Kupletskaya und Y.A. Kolesnik, J. allg.Chem. 32, 1586 (1962); engl. Übersetzung S. 1570
45) J.F. King und T. Durst, J.Amer.chem.Soc. 85, 2676 (1963)
46) J.F. King und T. Durst, Tetrahedron Letters 1963, 585
47) J.F. King und T. Durst, J.Amer.chem.Soc. 86, 287 (1964)
48) J.F. King und T. Durst, J.Amer.chem.Soc. 87, 5684 (1965)
48a) J.F. King, P. de Mayo, E. Morkved, A.B.M.A. Sattar und A. Stoessl, Canad.J.Chem. 41, 100 (1963)
49) H.E.A. Kramer und R. Gompper, Z.Physik.Chem. Neue Folge, 43, 292 (1964)
50) S.-O. Lawesson, J.O. Madsen, C. Nolde und G. Schroll, Tetrahedron, 1966, 3515
51) N.J. Leonard und J.A. Adamcik, J.Amer.chem.Soc. 81, 595 (1959)
52) S. Mächtle, Diplomarbeit, Univ. Tübingen, 1966
53) S.S. Malhotra u. M.C. Whiting, J.chem.Soc.(London) 1960,38
54) J.C. Martin, P.A. Gott, V.W. Goodlett und R.H. Hasek, J.org.Chemistry 30, 4175 (1965)
55) W. Merz, Dissertation, Univ.Tübingen, 1962
56) B.B. Millward, J.chem.Soc.(London) 1960, 26
57) E. Molenaar u. J. Strating, Tetrahedron Letters 1965,2941
58) E. Molenaar u. J. Strating, Recueil Trav.chim.Pays-Bas 86, 436 (1967)
59) N.P. Neureiter, J.Amer.chem.Soc. 88, 558 (1966)
60) G. Opitz, Angew.Chem. 79, 161 (1967); internat.Edit. 6, 107
61) G. Opitz und H. Adolph, Angew.Chem. 74, 77 (1962)
62) G. Opitz, H. Adolph, M. Kleemann und F. Zimmermann, Angew.Chem. 73, 654 (1961)
63) G. Opitz und D. Bücher, Tetrahedron Letters 1966, 5263
64) G. Opitz und K. Fischer, Z.Naturforsch. 18b, 775 (1963)
65) G. Opitz und K. Fischer, Angew.Chem. 77, 41 (1965)
66) G. Opitz, M. Kleemann, D. Bücher, G. Walz und K. Rieth,

Angew.Chem. 78, 604 (1966)
67) G. Opitz und W. Merz, Liebigs Ann.Chem. 652, 163 (1962)
68) G. Opitz und W. Merz, Liebigs Ann.Chem. 652, 158 (1962)
69) G. Opitz und W. Merz, Liegigs Ann.Chem. 652, 139 (1962)
70) G. Opitz und K. Rieth, Tetrahedron Letters 1965,3977
71) G. Opitz, K. Rieth und G. Walz, Tetrahedron Letters 1966, 5269
72) G. Opitz und H. Schempp, Z.Naturforsch. 19b, 78 (1964)
73) G. Opitz u. H. Schempp, Liebigs Ann.Chem. 684, 103 (1965)
74) G. Opitz, H. Schempp und H. Adolph, Liebigs Ann.Chem. 684, 92 (1965)
75) G. Opitz und E. Tempel, Angew.Chem. 76, 921 (1964)
76) G. Opitz und E. Tempel, Liebigs Ann.Chem. 699, 68 (1966)
77) G. Opitz und E. Tempel, Liebigs Ann.Chem. 699, 74 (1966)
78) L.A. Paquette, J.Amer.chem.Soc. 86, 4092 (1964)
79) L.A. Paquette, J.org.Chemistry 29, 2851 (1964)
80) L.A. Paquette, J.org.Chemistry 29, 2854 (1964)
81) L.A. Paquette, J.org.Chemistry 30, 629 (1965)
82) L.A. Paquette u. M. Rosen, Tetrahedron Letters 1966, 311
83) L.A. Paquette u. M. Rosen, J.Amer.chem.Soc. 89, 4102 (1967)
84) J.J. Panouse und C. Sannié, Bull.soc.chim.France 1956, 1374
85) H. Prinzbach, U. Fischer und R. Cruse, Angew.Chem. 78, 268 (1966)
86) M. Prochazka und M. Palecek, Collect.czechoslov.chem. Commun. 31, 3744 (1966)
87) K. Rieth, Diplomarbeit, Univ. Tübingen, 1966
88) S. Rossi und S. Maiorana, Tetrahedron Letters 1966, 263
89) H. Schempp, Dissertation, Univ. Tübingen,1965
90) H. Staudinger und F. Pfenninger, Ber.dtsch.chem.Ges. 49, 1941 (1916)
91) G. Stepnan, Diplomarbeit, Univ. Tübingen, 1967
92) G. Stork u. I.J. Borowitz, J.Amer.chem.Soc. 84, 313 (1962)
93) J. Strating, Recueil Trav.chim.Pays-Bas 83, 94 (1964)
94) J. Strating, L. Thijs und B. Zwanenburg, Tetrahedron Letters 1966, 65
95) E. Tempel, Dissertation, Univ. Tübingen, 1966

96) N. Tokura, T. Nagai und S. Matsumura, J.org.Chemistry 31, 349 (1966)
97) W.E. Truce, D.J. Abraham und P. Son, J.org.Chemistry 32, 990 (1967)
98) W.E. Truce, J.J. Breiter, D.J. Abraham und J.R. Norell, J.Amer.chem.Soc. 84, 3030 (1962)
99) W.E. Truce, R.W. Campbell und J.R. Norell, J.Amer.chem. Soc. 86, 288 (1964)
100) W.E. Truce und R.W. Campbell, J.Amer.chem.Soc. 88, 3599 (1966)
101) W.E. Truce und J.R. Norell, J.Amer.chem.Soc. 85, 3231 (1963)
102) W.E. Truce und J.R. Norell, J.Amer.chem.Soc. 85, 3236 (1963)
103) W.E. Truce und J.R. Norell, Tetrahedron Letters 1963, 1297
104) W.E. Truce, J.R. Norell, J.E. Richman und J.P. Walsh, Tetrahedron Letters 1963, 1677
105) W.E. Truce und P.N. Son, J.org.Chemistry 30, 71 (1965)
106) L. v. Vargha und E. Kovács, Ber.dtsch.chem.Ges. 75, 794 (1942)
107) G.N. Walker, J.org.Chemistry 27, 4227 (1962)
108) T.J. Wallace, Quart.Rev.(chem.Soc. London) 20, 67 (1966)
109) G. Walz, Diplomarbeit, Univ. Tübingen, 1965
110) E. Wedekind und D. Schenk, Ber.dtsch.chem.Ges. 44, 198 (1911)
111) E. Wedekind, D. Schenk und R. Stüsser, Ber.dtsch.chem. Ges. 56, 69[illegible] (1923)
112) E. Wedekind und W. Weiswange, Ber.dtsch.chem.Ges. 39, 1631 (1906)
113) J. Weinstein und G. M. Wymann, J.org.Chemistry 23, 1618 (1958)
114) J.N. Wells und F.S. Abbot, J.medicinical Chemistry (New York) 9, 489 (1966)

## Lebenslauf

Am 17.6.1938 wurde ich als Sohn des Chemikers Dr. Friedrich Schweinsberg und seiner Ehefrau Ilse, geb. Schüller, in München geboren.

Von September 1944 bis Juli 1949 besuchte ich die Volksschule in Baierbrunn, Kreis Wolfratshausen. Im September 1949 trat ich in die Klenze-Oberrealschule in München ein, wo ich im Juni 1958 die Reifeprüfung bestand.

Das Chemiestudium begann ich im Wintersemester 1958/59 an der Universität in Tübingen. Dort legte ich im Mai 1962 die Diplom-Vorprüfung und im November 1964 die Diplom-Hauptprüfung ab.

Anschließend führte ich unter Leitung von Herrn Professor Dr. G. Opitz die Diplom- und Doktorarbeit durch.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich folgenden Herren Professoren und Dozenten:

in Chemie: E. Bayer, K. Brodersen, W. Bues, M. Hanack, H. Hellmann, G. Kortüm, H. Mauser, Eug. Müller, G. Opitz und W. Rüdorff,

in Physik und Mathematik: H. Krüger, G. Möllenstedt, R. Mühleisen und W. Schweizer,

in Mikrobiologie: A. Egelhaaf, K. Grell, F. Lingens, W. Nultsch und V. Schwartz.